



Jorge de Souto Martins

Licenciatura em Ciências da Engenharia Física

Espectroscopia óptica de emissão em plasmas frios aplicados à produção de materiais nanoestruturados

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientador: Yuri Nunes, Professor Auxiliar, FCT-UNL

Co-orientador: Susana Sério, Investigadora Auxiliar, FCT-UNL



Outubro de 2012

Espectroscopia óptica de emissão em plasmas frios aplicados à produção de materiais nanoestruturados.

“*Copyright*” em nome de Jorge de Souto Martins, estudante do curso de Engenharia Física, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado; e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Agradeço à minha mãe, ao meu pai, à minha irmã e ao meu irmão por todo o apoio dado. Agradeço também a todos meus amigos que de uma forma ou de outra me ajudaram na realização deste trabalho.

Agradeço aos orientadores Professor Doutor Yuri Nunes e Doutora Susana Sério pela orientação, apoio, dedicação e amizade demonstradas.

Agradeço também ao Professor Doutor André Wemans pela disponibilidade, simpatia e prontidão a ajudar bem como a todos os membros dos Laboratório de Plasmas e Aplicações e Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares.

Por fim agradeço à Ana pelo apoio e força e sem a qual todo este trabalho teria sido muito mais difícil.

Sumário

Pretendeu-se com este programa de trabalhos a implementação de uma configuração experimental e de um método para o estudo espectroscópico da emissividade ótica de plasmas frios em cátodos magnetron, nomeadamente para plasmas utilizados na produção de filmes de materiais nanoestruturados por pulverização catódica RF.

Este projeto envolveu o desenvolvimento de um sistema ótico para coletar e transportar a luz emitida na descarga através de uma fibra ótica para um espectrómetro, *AvaSpec-3648-USB2 7.0* da *Avantes*, bem como o desenvolvimento de uma ferramenta em *LabVIEW* (Versão 10.0, 32-bit) para controlo do espectrómetro e aquisição dos espectros de emissão.

Esta técnica foi utilizada ao longo das séries de deposições de filmes de óxidos mistos do tipo $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ho}$, Sm e $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$), a partir de alvos de pós compactados, tendo os espectros obtidos sido analisados de forma a tentar relacionar a informação da emissão espectroscópica dos diferentes compostos em fase gasosa no plasma com a composição do alvo. A deposição desses materiais a partir de alvos de pós compactados é de carácter inovador; o cátodo utilizado na deposição dos filmes foi desenhado e implementado no LPA (Laboratório de Plasmas e Aplicações/Linha 2 do CEFITEC), especificamente para suportar este tipo de alvos. Não foram encontrados na literatura referências para os espectros óticos de emissão obtidos nas deposições realizadas.

Nos espetros obtidos conseguiram-se identificar picos de árgon, gás de trabalho utilizado nas descargas. Uma análise exaustiva da evolução dos picos não identificados com a percentagem de substituição de cálcio por hólmio ou samário permitiu detetar alguns comportamentos com o aumento desta percentagem, associando estes picos aos compostos depositados. Contudo ficou verificado experimentalmente que para descargas RF de baixas potências como as efetuadas, esta técnica não demonstrou ter resolução suficiente para se obterem resultados conclusivos.

Esta tese encontra-se organizada em 4 capítulos com os seguintes conteúdos:

O capítulo 1 é uma secção introdutória onde se aborda o tema das descargas luminescentes anómalas, deposição catódica e espectroscopia ótica de emissão. Este capítulo apresenta conceitos e alguma teoria necessária ao desenvolvimento dos trabalhos apresentados nos capítulos seguintes.

No capítulo 2 são apresentados os diversos sistemas utilizados na realização do trabalho experimental. Numa primeira fase apresenta-se o sistema de deposição de filmes por pulverização catódica. Numa segunda fase são descritas as modificações efetuadas a este sistema, necessárias para a implementação de um sistema de espectroscopia ótica de emissão, e apresenta-se o método de implementação deste sistema e a sua constituição.

No capítulo 3 é descrito o método abordado para tratamento dos espectros de emissão obtidos nas descargas, apresentando-se os resultados obtidos e a respetiva análise bem como as conclusões retiradas.

No capítulo 4 são apresentadas as conclusões referentes ao trabalho realizado.

Seguindo a estes capítulos são apresentadas as perspectivas futuras para este projeto.

Palavras-chave: Espectroscopia ótica de emissão; Pulverização catódica; Materiais nanoestruturados; Filmes de manganites.

Abstract

The main goal of this project was the implementation of an experimental setup and a method for the study of cold plasmas' optical spectroscopic emissivity in magnetron cathodes, particularly for plasmas used in the production of films of nanostructured materials by RF-sputtering.

This project involved the development of an optical system to collect and transport the light emitted in the discharge through an optical fibber to an *AvaSpec-3648-USB2 7.0 Avantes* spectrometer, as well as the development of a tool in *LabVIEW* (10.0, 32-bit) for the spectrometer's control and for the acquisition of emission spectra.

This system was then used during series of depositions of $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ho}$, Sm and $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) mixed oxides films from compacted powder targets, and the obtained spectra were analysed in order to correlate the information of the spectroscopic emission of the different compounds in the plasma gas phase with the target composition. Sputtering from compacted powder of these materials targets is original; the magnetron cathode used in the depositions was designed and implemented in LPA (Plasmas and Applications Laboratory/ Research Line 2 of CEFITEC), specifically for supporting this kind of targets and we didn't found references in literature for the obtained optical emission spectra.

In the obtained spectra argon (the used gas) peaks were identified. An exhaustive analysis of the unidentified peaks evolution with the replacement percentages of calcium for holmium or samarium allowed observation of some peaks' behaviour connecting those to the depositing composites. However it was verified that low power RF discharges, like the implemented technique, didn't shown enough resolution to obtain conclusive results.

This thesis is organized in 4 chapters with the following contents:

Chapter 1 is introductory and presents the topics for anomalous luminescent discharge, sputtering and optical emission spectroscopy. This chapter also presents some concepts and theory related to the work described in the following chapters.

Chapter 2 presents the several systems used in the experimental work. In a first stage is presented the sputtering system. In a second stage it is described the modifications needed to apply to the sputtering system for the implementation of the optical emission spectroscopy system and it is described the implementation method as well as the components of this system.

In chapter 3 it is described the method used for treatment of the acquired optical emission spectra and the results obtained as well as the respective analysis and conclusions.

Chapter 4 presents the conclusions obtained from the performed work.

Following this chapters future perspectives are presented for this project.

Keywords: Optical emission spectroscopy; Sputtering; Nanostructured materials; Manganite films.

Simbologia

ASCII	Código Padrão Americano para o Intercâmbio de Informação (<i>American Standard Code for Information Interchange</i>)
CCD	Dispositivo de carga acoplada (<i>Charge Coupled Device</i>)
CEFITEC	<i>Centro de Física e Investigação Tecnológica</i>
DC	Corrente contínua (<i>Direct Current</i>)
DLA	<i>Descarga Luminescente Anômala</i>
DLL	<i>Dynamic-Link Library</i>
FCT	<i>Faculdade Ciências e Tecnologias</i>
FPGA	Circuito Integrado Programável (<i>Field Programmable Gate Array</i>)
LPA	<i>Laboratório de Plasmas e Aplicações/Linha 2 do CEFITEC</i>
NA	Abertura numérica (<i>Numeric Aperture</i>)
NIST	<i>National Institute of Standards Technology</i>
OES	Espetroscopia ótica de emissão (<i>Optical Emission Spectroscopy</i>)
RF	<i>Rádio Frequência</i>
u.a.	<i>Unidades arbitrárias</i>
UNL	<i>Universidade Nova de Lisboa</i>
UV	<i>Ultravioleta</i>
VI	Instrumento virtual (<i>Virtual Instrument</i>)
$Y(E_0, \varphi)$	Rendimento de pulverização
φ	Ângulo de incidência (em relação à normal da superfície)
E_0	Energia dos iões incidentes
b_1, b_2	Parâmetros de ajuste de Y
V_S	Tensão de disrupção
p	Pressão na câmara de trabalho
d	Distância entre elétrodos
C_1, C_2	Constantes específicas de um gás para a lei de Paschen
V	Tensão
V_P	Potencial de plasma
V_C	Tensão de polarização da descarga
I	Corrente
\vec{F}_L	Força de Lorentz
q	carga elementar
\vec{E}	Campo elétrico
\vec{B}	Campo magnético
\vec{v}	Velocidade de um eletrão

ω_c	Frequência de ciclotrão
m_e	Massa do elétron
r_L	Raio do movimento de ciclotrão de um elétron
X	Átomo genérico X
X^+	Catão do elemento genérico X
X^-	Anião do elemento genérico X
X^*	Átomo genérico X num estado excitado
e^-	Elétron
X_i	Átomo genérico X no estado excitado i
I'_{ij}	Energia emitida por unidade de volume por unidade de tempo
A_{ij}	Coeficiente de decaimento de Einstein para uma transição do estado i para o estado j
$[X_i]$	Número de átomos no estado excitado i por unidade de volume
R_{ij}	Resposta espectral do sistema ótico e espectrómetro para o comprimento de onda do fóton referente ao decaimento do estado i para o estado j
I_{ij}	Intensidade experimentalmente medida
E_{ij}	Diferença de energia entre os estados i e j
ν_{ij}	Frequência do fóton emitido por uma transição do estado i para o estado j
E_r	Energia de rotação de uma molécula
I	Momento de inércia de uma molécula
J	Número quântico rotacional
E_v	Energia de vibração de uma molécula
n_v	Número quântico vibracional
n_i	Índice de refração do meio i
h	Constante de Planck
θ_i	Ângulo que a luz toma num meio i , referente a um eixo ótico

Índice de Matérias

Agradecimentos.....	V
Sumário	VII
Abstract	IX
Simbologia.....	XI
Índice de Matérias	XIII
Índice de Figuras	XV
Índice de Tabelas	XIX
1. Introdução	1
1.1 Descargas.....	1
1.1.1 Plasma	1
1.1.2 Descarga de díodo DC	1
1.1.3 Descarga RF	10
1.1.4 Descarga RF magnetron	12
1.1.5 Processos em plasmas não reativos.....	14
1.2 Emissão ótica num plasma	16
1.3 Espectroscopia	18
1.3.1 Monocromador	18
1.3.2 Deteção	20
2. Sistema experimental.....	21
2.1 Sistema de deposição de filmes.....	21
2.1.1 Sistema de vácuo	21
2.1.2 Sistema de pulverização	22
2.1.3 Procedimento utilizado durante uma deposição:	24
2.2 Sistema de espectroscopia ótica de emissão	25
2.2.1 Alterações no sistema de deposição	26
2.2.2 Espectrómetro ótico <i>AvaSpec-3648-USB2 7.0</i>	31
2.2.3 <i>Software</i> de controlo/aquisição	32

3. Dados experimentais	45
4. Conclusão	61
Perspetivas futuras.....	63
Bibliografia.....	65
Anexos.....	67

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Configuração para obtenção de uma descarga DC luminescente.	2
Figura 1.2 – Esquema de uma deposição catódica. Adaptado de (Nunes, 2011).	3
Figura 1.3 - Rendimento de pulverização em função da energia dos íons incidentes para um feixe de íons de argon sobre uma superfície de cobre e um ângulo de incidência normal à superfície. Transcrito de (Gnasser, 1999).	4
Figura 1.4 – Rendimento de pulverização em função do ângulo de incidência do feixe de íons, para uma superfície de cobre pulverizada por um feixe de Ar^+ . Transcrito da referência (Eckestein, 1993).	5
Figura 1.5 – Tensão de disrupção em função do produto distância-pressão para vários gases de trabalho.	6
Figura 1.6 – Curva de tensão em função da corrente da descarga ao longo dos vários regimes de uma descarga.	7
Figura 1.7 - Esquema das diferentes regiões de uma descarga luminescente em corrente contínua, num tubo de 50 cm com Néon à pressão de 1 Torr ($1,3 \times 10^2$ Pa).	9
Figura 1.8 - Tensão no cátodo nos primeiros ciclos RF.	11
Figura 1.9 - Variação do potencial de plasma e do potencial no cátodo com o tempo.	11
Figura 1.10 – Distribuição da tensão média numa descarga luminosa RF.	12
Figura 1.11 – Representação esquemática de um cátodo magnetrão.	13
Figura 1.12 – Esquema representativo do movimento cicloidial que um eletrão descreve por influência de campos eletromagnéticos num cátodo magnetrão.	14
Figura 1.13 – Fotografia evidenciando a zona em forma de aro, de maior intensidade de plasma, numa descarga com cátodo magnetrão (a) e fotografia evidenciando o padrão de erosão do alvo (anel mais escurecido) após essa descarga (b).	14
Figura 1.14 - Dispersão de um raio luminoso num prisma ótico.	18
Figura 1.15 - Separação dos comprimentos de onda da luz branca após reflexão numa grelha de difração.	19
Figura 1.16 - Esquema representativo da montagem de monocromador Fastie-Ebert vista de cima e de perfil. Adaptado da referência (UNIS, 2012).	19
Figura 1.17 - Espectrómetro com monocromador Czerny-Turner. Imagem adaptada da referência (K-MAC, 2012).	20
Figura 2.1 - Sistema de deposição de filmes por descarga RF.	21
Figura 2.2 – Bomba turbomolecular <i>CFV 900 turbo Alcatel</i> (a). Válvula de alhetas (b). Controlador dos medidores de pressão <i>Balzers TPG 300</i> (c). Controlador da bomba turbomolecular (d).	22
Figura 2.3 – Esquema simbólico do sistema de vácuo.	22
Figura 2.4 – Fonte de tensão RF (a), cátodo magnetrão (b) e porta-substratos (c).	23

Figura 2.5 – Porta-substratos, cátodo com a blindagem montada e o alvo de pó compactado em cima deste.	23
Figura 2.6 – Espectro de transmissão da janela de quartzo KVP-200QZ da MDC, espectro (1) representado a azul. Adaptado da referência do fornecedor Avantes.	25
Figura 2.7 – Representação esquemática do fluxo de informação entre os constituintes do sistema de aquisição de espectros óticos de emissão em descargas RF.	26
Figura 2.8 - Sistema de fixação da fibra ótica.	26
Figura 2.9 – Em cima: destaque da zona que abrange o percurso ótico no sistema de deposição onde se observa a estrutura que contém a janela de quartzo (a), inserida num prolongamento anexado à câmara de deposição (b). Em baixo: Corte do sistema na zona do percurso ótico. Fibra ótica (c), Suporte da fibra ótica (d), Janela de quartzo (e), prolongamento (f), Encaixe do prolongamento à câmara de deposição (g), Porta substratos (h), Parte superior do cátodo (i), Largura da janela de quartzo (x_1), Comprimento do prolongamento (x_2), Comprimento do encaixe do prolongamento à câmara de deposição (x_3), Distância entre a parede da câmara e o centro do cátodo (x_4).	27
Figura 2.10 – Corte do sistema na zona do percurso ótico, após subida de posição do cátodo e do porta-substratos.	28
Figura 2.11 – Componente implementada para subir a posição do cátodo, instalação desta na estrutura de suporte do cátodo.	29
Figura 2.12 - Representação esquemática da janela de quartzo e do prolongamento, das dimensões dos mesmos e dos ângulos que a luz toma nestes meios.	29
Figura 2.13 – Destaque da zona do “encaixe” da estrutura do prolongamento à câmara onde possa haver limitação do ângulo de visão (a). Possíveis percursos óticos nesta zona, onde h_3 é a altura da “reentrância” e x_3 o seu comprimento (b).	30
Figura 2.14 - Espectrómetro ótico AvaSpec-3648-USB2 7.0 da Avantes.	31
Figura 2.15 – Interface do programa <i>Adquirir Espectros</i> implementado em <i>LabVIEW</i> para controlo do espectrómetro AvaSpec-3648-USB2.	34
Figura 2.16 – Região destacada a vermelho da interface do programa “Adquirir espectros” com o utilizador. Conjunto de campos controlados pelo utilizador para definição da configuração de medição do espectrómetro.	35
Figura 2.17 - Região destacada a azul da interface do programa “Adquirir espectros” onde se pode observar diversos campos com informação sobre o <i>software</i> e o espectrómetro utilizado.	37
Figura 2.18 – Região destacada a verde da interface do programa “Adquirir espectros” e onde se encontram os botões “Digital I/O”, “Analog I/O”, “Read Measurement Settings from EEPROM” e “Write Measurement Settings to EEPROM”.	37
Figura 2.19 - Região destacada a amarelo da interface do programa “Adquirir espectros” e onde se encontram os campos relativos à medição por parte do espectrómetro.	38
Figura 2.20 - Exemplo de um ficheiro produzido com o programa <i>Adquirir Espectros</i> , com especial destaque do cabeçalho neste ficheiro.	39

Figura 2.21 – Diagrama de blocos do programa principal <i>Adquirir Espectros</i>	41
Figura 2.22 – Diagrama de blocos correspondentes ao bloco <i>Medição</i> , presente no diagrama de blocos do programa principal.	42
Figura 3.1 – Espectro ótico de emissão, número de contagens em função do comprimento de onda em nm, tipicamente obtido numa deposição dos compostos Ca1 – xHoxMnO3 ou Ca1 – xSmxMnO3 por pulverização catódica RF no sistema implementado no LPA.	46
Figura 3.2 – Espectro ótico de emissão, número de contagens em função do comprimento de onda em nm, com identificação de diversos picos de árgon no <i>Spectrum Analyser</i>	48
Figura 3.3 – Ampliação de um espectro ótico de emissão, número de contagens em função do comprimento de onda em nm, na gama de 270 a 440nm, com diversos picos identificados, escolhidos para uma análise quantitativa.	50
Figura 3.4 – Intensidade do pico de 422,905 nm ao longo do tempo de deposição para diversas deposições de Ca0,7Ho0,3MnO3 e Ca0,7Sm0,3MnO3	51
Figura 3.5 – Intensidades relativas para os picos de 279,9nm e 403,415nm para todas as deposições realizadas.	52
Figura 3.6 – Ampliação de um espectro ótico de emissão, número de contagens em função do comprimento de onda em nm, na gama de 270 a 440nm, mostrando o agrupamento dos picos analisados que demonstraram comportamentos semelhantes.	53
Figura 3.7 - Intensidade relativa do pico de 279.9nm em função da percentagem de substituição de cálcio por hólmio e samário, para as diversas séries de deposições.	54
Figura 3.8 – Intensidade do pico de 279,9nm ao longo das deposições de Ca0,8Ho0,2MnO3 das séries 1, 2 e 3.	55
Figura 3.9 - Intensidade relativa do pico de 315.92nm em função da percentagem de substituição de cálcio por samário, para as diversas séries.	55
Figura 3.10 - Intensidade do pico de 315,92nm ao longo das deposições de Ca0,9Ho0,1MnO3 das séries 1, 2 e 3.	56
Figura 3.11 - Intensidade do pico de 315,92nm ao longo das deposições de Ca0,6Ho0,4MnO3 das séries 1, 2 e 3.	56
Figura 3.12 - Intensidade relativa do pico de 315.92nm em função da percentagem de substituição de cálcio por hólmio, para as diversas séries.	57
Figura 3.13 - Intensidade relativa do pico de 420.215nm em função da percentagem de substituição de cálcio por terras raras, para as diversas séries.	58
Figura 3.14 - Intensidade relativa do pico de 422.905nm em função da percentagem de substituição de cálcio por terras raras, para as diversas séries.	59
Figura 3.15 - Intensidade relativa do pico de 738.58nm em função da percentagem de substituição de cálcio por terras raras, para as diversas séries.	60

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Alguns dos processos colisionais em descargas não reativas.	15
Tabela 2.1 - Parâmetros utilizados nas deposições efetuadas.	24
Tabela 2.2 – Parâmetros utilizados na análise do percurso ótico da descarga até à fibra ótica.	28
Tabela 2.3 – Características técnicas do AvaSpec-3648 da <i>Avantes</i> . Adaptado da referência (<i>Avantes - AvaSpec</i> , 2006).	32
Tabela 2.4 – Descrição dos parâmetros de configuração da medição do espectrómetro, assinalados na Figura 2.17.	36
Tabela 3.1 – Possíveis compostos existentes no plasma nas deposições efetuadas.	46
Tabela 3.2 – Principais parâmetros para a transição de 13.08eV para 11.55eV no árgon.	47

1. Introdução

1.1 Descargas

1.1.1 Plasma

Plasma é o 4º dos estados físicos da matéria (seguindo ao estado gasoso por ordem de aumento de energia) e o de maior abundância na Natureza. Este estado é semelhante ao estado gasoso mas apresenta uma razão significativa de partículas ionizadas, sendo constituído por eletrões livres, moléculas ou átomos neutros e iões.

O grau de ionização de um plasma é a proporção de átomos ou moléculas do gás ionizadas e é determinado principalmente pela relação entre a temperatura eletrónica (energia cinética dos eletrões) e a energia de ionização das partículas do gás. Mesmo para um grau de ionização de 0,01% um gás pode-se já comportar como um plasma.

Apesar de apresentar um grau de ionização, o plasma é um gás quasi-neutro pois o número de eletrões livres é semelhante ao número de iões. É necessário o fornecimento de energia para a obtenção de um plasma (pode ser de fonte térmica, elétrica ou eletromagnética) e sem um fornecimento suficiente de energia para o manter, este retorna ao estado de gás neutro. Os elementos de um plasma, interagindo através de forças eletromagnéticas e eletrostáticas exibem um comportamento coletivo de longo alcance. Desta forma e dada a sua natureza carregada, os plasmas podem ser acelerados e dirigidos por campos magnéticos e elétricos o que permite o seu controlo e utilização (Sturrock, 1994). Estes são utilizados nas mais diversas aplicações tal como soldaduras por plasma, pulverização catódica, incineração, iluminação, aplicação em dispositivos mostradores e até aplicações médicas como esterilizações, destruição de agentes infecciosos e estímulo de processos fisiológicos e bioquímicos em tecidos vivos.

1.1.2 Descarga de díodo DC

Por aplicação de uma diferença de potencial constante entre dois elétrodos numa atmosfera a uma baixa pressão (Figura 1.1) pode-se levar à ignição de uma descarga. A tensão é aplicada tendo como referência o elétrodo a que se chama ânodo e o terminal de menor tensão é acoplado ao elétrodo a que se chama cátodo. A atmosfera de descarga é, normalmente, um gás raro como o árgon e pode-se ainda, no caso das descargas reativas, incluir gases como o oxigénio.

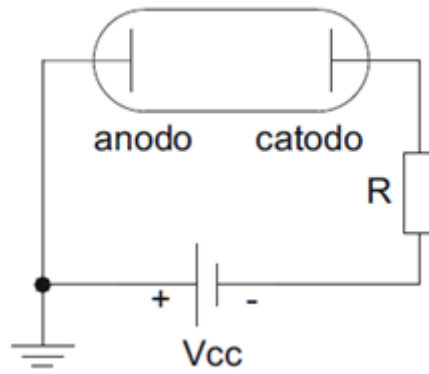


Figura 1.1 – Configuração para obtenção de uma descarga DC luminescente.

A tensão necessária à criação de uma descarga, assim como a corrente elétrica que se obtém para dada tensão dependem das condições da descarga como o material do eletrodo, a tensão catódica, distância entre eletrodos, a pressão e os constituintes da atmosfera de descarga. Nas descargas dípodo DC as pressões do gás de descarga são tipicamente entre 10 e 0,1 Pa.

Ignição da descarga

O gás de trabalho nunca é totalmente neutro pois existe uma quantidade residual de elétrons livres produzidos pela radiação cósmica e radioatividade natural (cargas elétricas primárias).

Com a aplicação de tensão é criado um campo elétrico, inicialmente uniforme, que acelera estes elétrons primários. Estes vão ionizar os átomos ou moléculas da atmosfera de descarga por processos colisionais, criando assim mais elétrons livres e íons ionizados no gás. Os elétrons ejetados vão participar nos processos de colisão criando assim um efeito em cascata. Já os cátions são acelerados na direção do cátodo e, aquando da colisão com este, podem produzir elétrons por emissão secundária, que entram na descarga contribuindo também para os processos de criação de carga no plasma. Quando os processos de criação de carga equilibram os processos de recombinação e escape de carga (estes devido a colisões dos cátions com as paredes da câmara e com os eletrodos) termina o regime transiente e obtém-se uma descarga autossustentável.

Pulverização catódica

Pulverização catódica (Sputtering)

Os íons ou átomos do gás acelerados ao colidirem com o cátodo podem, quando incidem com energia cinética suficiente, levar à remoção de átomos ou de agregados de átomos do alvo catódico por transferência de momento linear. Este processo físico de remoção de material de um alvo sólido por bombardeamento de partículas energéticas (que podem ser fornecidas de outra forma que não só através de plasmas) tem o nome pulverização catódica

(*sputtering*) e possui diversas aplicações tecnológicas como: erosão controlada de superfícies (*etching*), técnicas de análise e deposição de filmes finos, sendo esta ultima a aplicação de interesse neste trabalho.

Alguns do material pulverizado no processo de pulverização catódica, após um processo de transporte, deposita-se nos substratos levando à formação de filmes. Na Figura 1.2 encontra-se representado um esquema do processo de deposição de filmes finos por pulverização catódica através de uma descarga bem como a montagem experimental necessária para este fim.

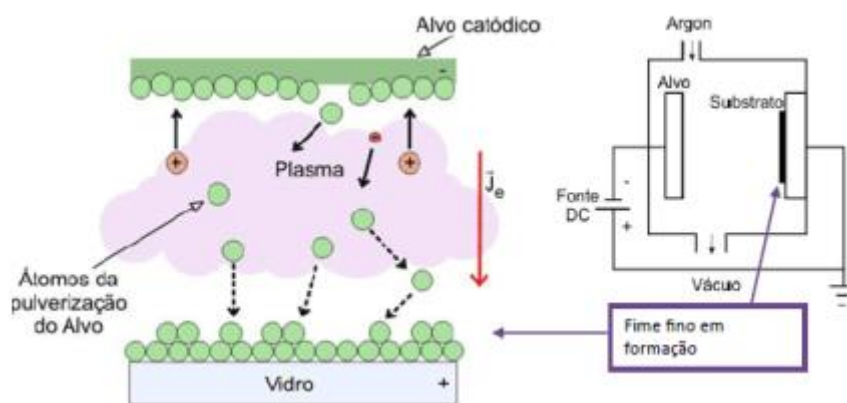


Figura 1.2 – Esquema de uma deposição catódica. Adaptado de (Nunes, 2011).

A deposição de filmes por esta técnica possui diversas vantagens relativamente a outras técnicas, já que permite algum controle da estequiometria no filme na deposição de compostos, trabalhar à temperatura ambiente (ou a temperaturas mais altas, controladas por aquecimento do substrato) e produzir filmes com boa aderência e em ambiente controlado.

Rendimento da pulverização

O rendimento de pulverização é definido como o número médio de átomos que deixa a superfície do alvo por cada partícula que incide neste. Depende da energia dos íons incidentes, do ângulo de incidência e da razão entre a massa atômica do alvo e do gás de trabalho, já que a eficiência da transferência de momento linear é tanto maior quanto mais próximas são estas massas. A Figura 1.3 mostra resultados experimentais obtidos para o rendimento de pulverização do cobre em função da energia de íons incidentes de argon segundo um ângulo normal de incidência (Gnasser, 1999).

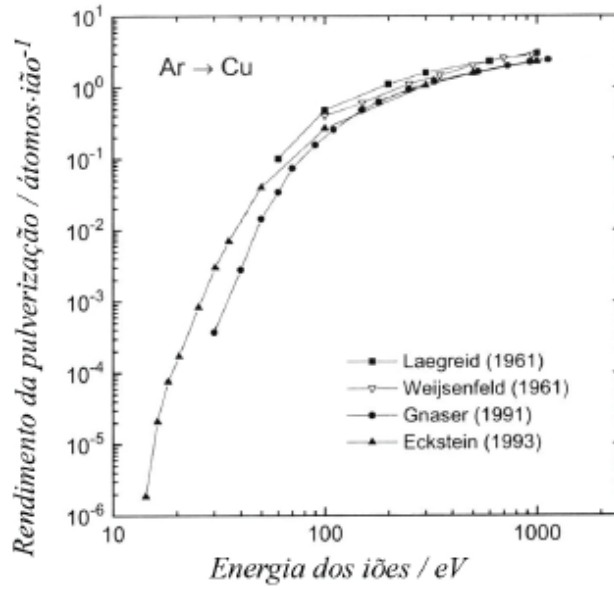


Figura 1.3 - Rendimento de pulverização em função da energia dos íons incidentes para um feixe de íons de argônio sobre uma superfície de cobre e um ângulo de incidência normal à superfície. Transcrito de (Gnaser, 1999).

A dependência angular do rendimento de pulverização pode ser descrita pela fórmula de Yamamura (Gnaser, 1999):

$$Y(E_0, \varphi) = Y(E_0, \varphi = 0) \cdot \left[(\cos(\varphi))^{-b_1} \right] \cdot e^{\left[b_2 \cdot \left(1 - \frac{1}{\cos \varphi} \right) \right]} \quad (1.1)$$

onde b_1 e b_2 são parâmetros de ajuste, com $b_2 = b_1 \cdot \cos(\varphi_{max})$, φ_{max} o ângulo de rendimento máximo, E_0 a energia dos íons incidentes e φ o ângulo de incidência relativamente à normal com a superfície.

Para ângulos diferentes à normal à superfície, nos resultados relativos à pulverização catódica de cobre por um feixe de Ar^+ (Figura 1.4), podemos verificar que o rendimento de pulverização para diferentes energias de incidência apresenta um máximo para ângulos de incidência de 60° .

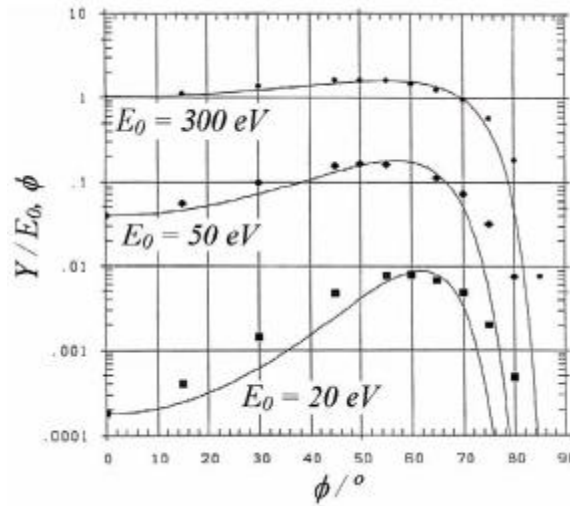


Figura 1.4 – Rendimento de pulverização em função do ângulo de incidência do feixe de iões, para uma superfície de cobre pulverizada por um feixe de Ar^+ . Transcrito da referência (Eckestein, 1993).

Em (Eckestein, 1993), além da apresentação de expressões semiempíricas que permitem estimativas das taxas de pulverização, é apresentado um conjunto de dados síntese onde estão tabelados valores de limiar de pulverização para vários pares ião/projétil, contra metal/alvo entre os quais para o sistema árgon-cobre. Esta informação é importante no sentido de permitir fazer-se uma estimativa entre os parâmetros da descarga com a abundância de material pulverizado, que reflete na quantidade de material presente na descarga e consequentemente nas intensidades dos picos espectrais associados a esses materiais presentes na descarga.

Numa descarga os parâmetros que podem ser controlados e que afetam o rendimento da pulverização e o grau de ionização são:

- a tensão aplicada, que cria o campo elétrico e acelera os iões determinando a energia cinética nas colisões com o alvo catódico e nas colisões ionizantes;
- a pressão do gás que determina o livre percurso médio dos eletrões e dos átomos pulverizados;
- a separação entre o ânodo e o cátodo, a qual deve ser grande comparada com o livre percurso médio dos eletrões para evitar que a maior parte da sua energia seja dissipada no ânodo em vez de ser usada para ionização.

Lei de Paschen

A tensão de disrupção de uma descarga é função do produto entre a pressão do gás com a distância entre o cátodo e do ânodo. Esta dependência é definida pela lei de Paschen:

$$V_S = \frac{C_1(p.d)}{C_2 + \ln(p.d)} \quad (1.2)$$

onde V_s é a tensão de ruptura, C_1 e C_2 são constantes específicas da natureza do gás, e p e d a pressão na câmara e a distância entre eletrodos, respetivamente.

Para produtos pressões*distâncias muito baixos não se dão ionizações suficientes no percurso dos eletrões até ao ânodo. Para produtos pressões*distâncias muito elevados, os iões acelerados perdem muita energia por colisões inelásticas e, ao chegarem ao cátodo, a colisão com este não leva à emissão de eletrões secundários. Estas situações dificultam a ruptura da descarga aumentando a tensão de ruptura. O gráfico da Figura 1.5 mostra como varia a tensão de ruptura em função do produto da pressão com a distância entre eletrodos para diversos gases, de acordo com a Lei de Paschen.

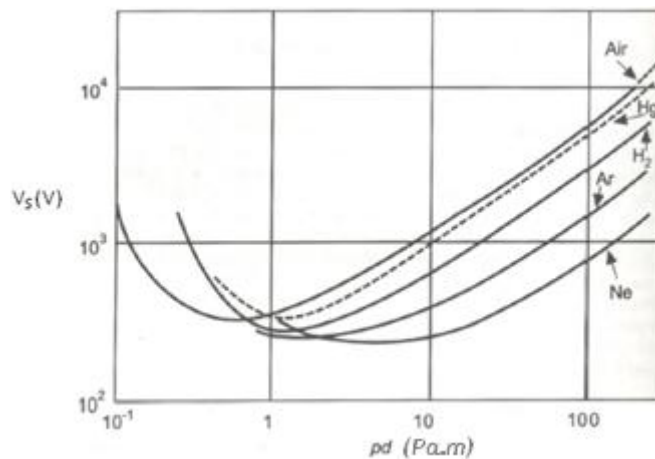


Figura 1.5 – Tensão de ruptura em função do produto distância-pressão para vários gases de trabalho.

Dado que para muitas deposições o produto pressão*distância é bem inferior à que dá o mínimo da tensão de ruptura, normalmente aumenta-se a pressão para iniciar a descarga (Vossen, 1978).

Regimes de descargas díodo DC.

As descargas são processos de elevada complexidade devido à diversidade de fen menos que nelas ocorrem. A relação entre a corrente elétrica e a tensão aplicada aos eletrodos numa descarga não é linear, sendo uma caraterística do regime de funcionamento da descarga. A Figura 1.6 demonstra o comportamento da corrente e da tensão para alguns dos principais regimes de uma descarga DC seguindo-se uma descrição destes regimes (Wemans, 2009) (Vossen, 1978).

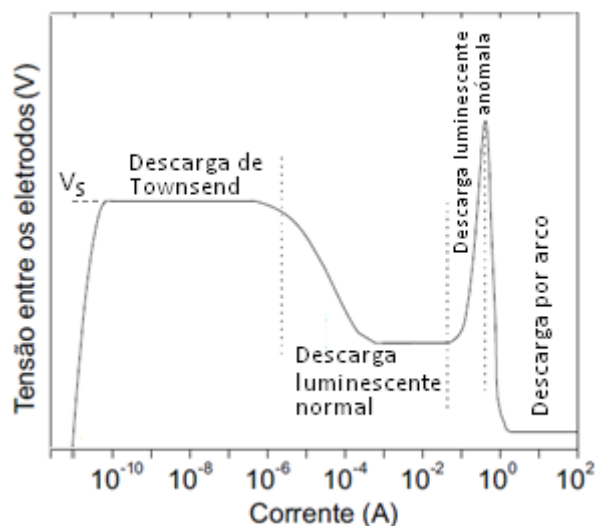


Figura 1.6 – Curva de tensão em função da corrente da descarga ao longo dos vários regimes de uma descarga.

Regime de Townsend - Para a aplicação de pequenas tensões observa-se uma muito reduzida corrente fluir, devido à coleção pelos elétrodos das cargas elétricas primárias (eletrões e iões residuais) presentes no gás. Esta corrente é inicialmente quase constante com a aplicação de tensão porque toda a carga presente está em movimento.

Com o aumento da tensão aplicada há um aumento na eficiência de coleção das cargas primárias, mas principalmente, passa a haver um fornecimento de energia às partículas do gás suficiente para que estas possam participar em processos de criação de carga, quer por colisões com os elétrodos (levando à emissão de eletrões secundários), quer por ionização dos átomos do gás neutro (levando a cascatas de ionização), dando-se um grande aumento do fluxo de carga que chega aos elétrodos.

Quando o número de eletrões gerados é suficiente para produzir iões suficientes para regenerar o mesmo número de eletrões, a descarga torna-se autossustentável. O gás começa a “brilhar”, a tensão decresce ligeiramente e a corrente cresce bruscamente, entrando-se no regime luminescente normal.

Regime de descarga luminescente normal – Neste regime o plasma cobre parcialmente as extremidades e irregularidades da superfície catódica. A aplicação de mais potência leva à cobertura completa das superfícies dos elétrodos obtendo-se uma densidade de corrente uniforme.

Regime de descarga luminescente anômala - Continuando a aplicar potência, quando o sistema consegue atingir a tensão de disrupção, V_s , a descarga entra no regime de descarga luminescente anômala (DLA). Neste regime o aumento de potência fornecida aumenta a corrente e a tensão na descarga. Este é o regime mais utilizado para o processo de pulverização catódica, e é neste regime em que as medidas de espectroscopia ótica de emissão apresentadas neste trabalho foram obtidas.

Regime de descarga em arco - Se a partir da situação de DLA se continuar a aumentar a tensão fornecida a corrente continuará a aumentar. Ao atingir-se densidades de corrente da ordem dos $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$, se não há arrefecimento eficiente do cátodo, aos processos de emissão secundária juntam-se processos de emissão termiônica de eletrões e iões no cátodo criando-se um novo tipo de avalanche. Passa-se assim ao regime de arco que é normalmente caracterizado por baixos valores de tensão (limitada pela impedância de saída da fonte) e elevados valores de corrente elétrica.

Estrutura de uma descarga luminescente anómala DC.

Apesar de uma descarga ser um processo dinâmico esta apresenta um estado estacionário com uma estrutura espacial bem definida. Nessa estrutura as descargas luminescentes anómalas apresentam diversas zonas luminescentes (com intensidades distintas) e zonas escuras ao longo da sua extensão espacial como consequência dos processos dominantes condicionadores da densidade de carga (diretamente relacionadas com a excitação e ionização) em cada zona da descarga, que influenciam a correlação espacial do potencial elétrico. A Figura 1.7 mostra algumas das principais regiões de uma descarga bem como a evolução de alguns dos parâmetros elétricos ao longo da sua extensão. Segue-se uma descrição de algumas das regiões mais significativas.

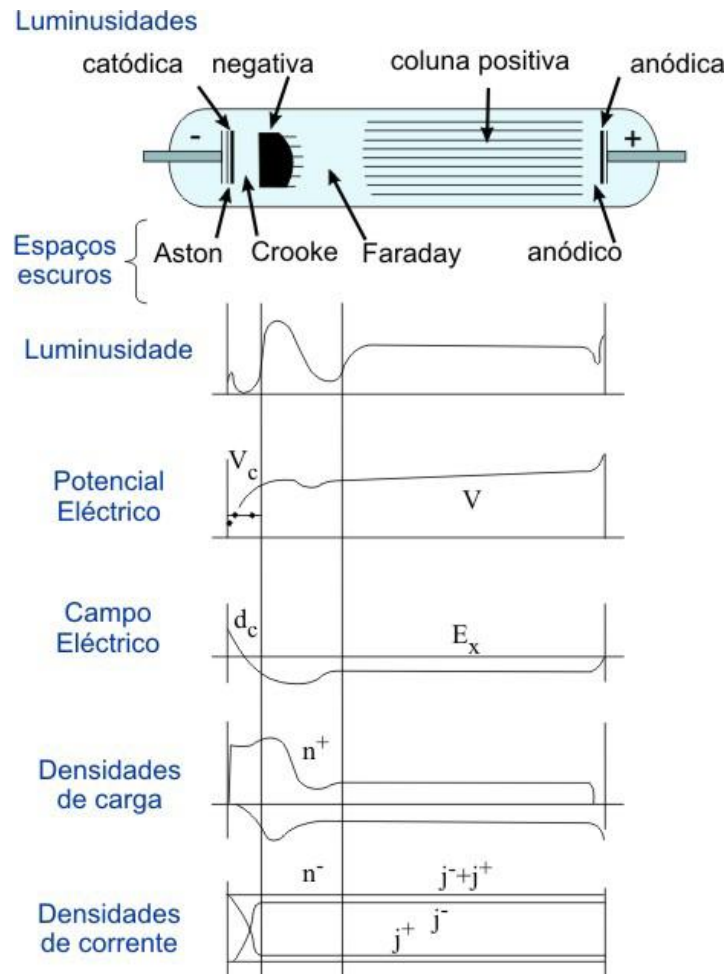


Figura 1.7 - Esquema das diferentes regiões de uma descarga luminescente em corrente contínua, num tubo de 50 cm com Néon à pressão de 1 Torr ($1,3 \times 10^2$ Pa).

Luminescência catódica – Região à superfície do cátodo onde iões incidentes da descarga e iões produzidos no cátodo são neutralizados por diversos processos, levando à emissão de radiação característica do gás de trabalho e da composição do alvo. É ainda a região onde, por colisão de iões com o cátodo, são emitidos os electrões secundários que são acelerados na direcção do ânodo e onde se dá o arranque de material do alvo catódico.

Bainha catódica – Região onde os electrões de emissão secundária são acelerados pelo campo eléctrico e ionizam os átomos do gás neutro por impacto electrónico. Nesta região os cations são acelerados para o cátodo e os electrões para o ânodo, mas a grande diferença de mobilidades dita que esta seja uma região de carga positiva levando a um efeito de blindagem do cátodo em relação ao resto da carga. O ganho de energia cinética dos electrões e posterior perda de energia devido às colisões com os iões torna-a a zona de maior queda de tensão na descarga.

Região de luminescência negativa – Devido ao efeito de blindagem sobre o cátodo é uma região de baixo campo eléctrico e de pouca aceleração das partículas carregadas. Situa-se logo a seguir à bainha catódica e é nesta região que os electrões perderam já, por colisões

sucessivas, grande parte da sua energia. Possuem por isso uma secção eficaz de excitação maior que a de ionização tornando-a uma região de forte emissão luminosa devido aos processos de relaxação das partículas constituintes da descarga.

Espaço escuro de Faraday e Coluna positiva – Após terem depositado a maior parte da sua energia na região de luminescência negativa os eletrões são lentamente acelerados pelo fraco campo elétrico neste espaço escuro até atingirem novamente energias suficientes para excitação do gás, então já na região de coluna positiva. Para descargas com distâncias entre elétrodos mais curtas o espaço escuro de Faraday e a coluna positiva são diminuídos, podendo até desaparecer.

1.1.3 Descarga RF

Para deposições em que o material a depositar não seja condutor, uma descarga DC vai levar à acumulação de carga na superfície do alvo, o que provoca um aumento do potencial levando à extinção da descarga. O uso de fontes de tensão que alternam a diferença de potencial entre os elétrodos permite a escoação da carga acumulada do elétrodo isolante, permitindo manter a descarga.

Para potências abaixo dos 50kHz os iões têm mobilidade suficiente para formar uma descarga DC completa num dos elétrodo em cada meio ciclo dando-se assim pulverização catódica nos dois elétrodos. Estas designam-se de descargas AC de baixa frequência (*Low-Frequency AC Glow Discharge*).

Para frequências acima dos 50kHz os eletrões que oscilam na região entre os elétrodos adquirem energia suficiente para causar ionizações por colisão: a descarga torna-se menos dependente dos eletrões secundários, diminuindo assim a tensão de disrupção. Estas descargas possuem assim uma grande densidade de plasma.

Para frequências típicas de sputtering (5-30MHz) (Vossen, 1978) a baixa mobilidade dos iões torna negligenciável o seu bombardeamento nos elétrodos. Esta situação é contornada por acoplamento de um elétrodo à fonte de radiofrequência (fonte RF) através de um condensador em série. Desta forma, na metade dos ciclos RF em que os eletrões são acelerados para o elétrodo em questão (o cátodo), este acumula carga negativa. Na outra metade do ciclo RF os iões, devido à sua mobilidade bastante mais baixa, chegam em muito menor número não conseguindo realizar uma compensação de carga. A acumulação gradual de carga negativa no elétrodo cria um potencial, V_{RF} , que para os primeiros ciclos evolui no tempo tal como apresentado na Figura 1.8.

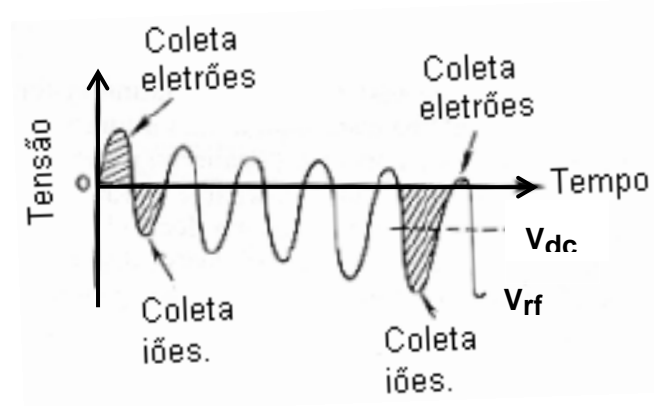


Figura 1.8 - Tensão no cátodo nos primeiros ciclos RF.

A tensão média neste elétrodo, V_{dc} , (Figura 1.9) é aproximadamente igual à amplitude da tensão RF fornecida. Na região central do plasma os iões não possuem mobilidade suficiente para responder a elevadas frequências, ao contrário dos eletrões, observa-se assim uma maior abundância de cargas positivas nesta região que possui então um potencial positivo. O potencial nesta região, ou potencial de plasma, V_p , varia ao longo do tempo tal como observado na Figura 1.9 (D. Gahan, 2012).

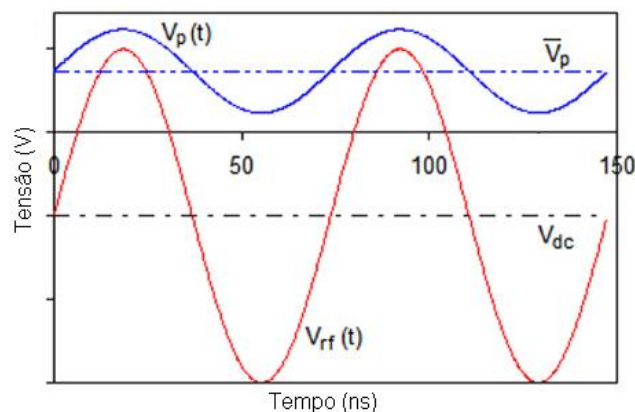


Figura 1.9 - Variação do potencial de plasma e do potencial no cátodo com o tempo.

A Figura 1.10 apresenta o potencial médio ao longo da extensão da descarga. Nesta é possível verificar que os fenómenos anteriormente descritos resultam numa auto-polarização da descarga, com uma tensão média V_c (Thornton, 1978). Os iões vão responder a esta tensão de polarização média permitindo o bombardeamento iónico sobre o cátodo.

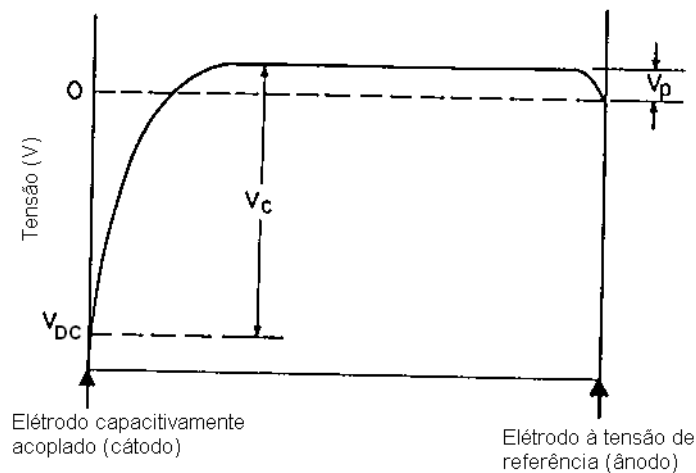


Figura 1.10 – Distribuição da tensão média numa descarga luminosa RF.

1.1.4 Descarga RF magnetron

As descargas dípodo (DC e RF) apresentam duas desvantagens: uma baixa taxa de deposição e um bombardeamento eletrônico sobre o substrato que pode causar superaquecimento e danos estruturais. Particularmente nas descargas RF, a baixa deposição deve-se a que o campo é sentido maioritariamente entre os dois eletrodos, assim, um eletrão que por colisão escape do espaço entre eletrodos já não vai adquirir energia suficiente para ionizar. A aplicação de um campo magnético aplicado paralelamente ao campo RF, realizada por eletroímãs ou por magnetos permanentes, com uma geometria e intensidade adequadas permite confinar os eletrões na vizinhança do cátodo diminuindo a probabilidade de estes se “perderem”. O confinamento dos eletrões obstrui o bombardeamento eletrônico do substrato/filme e aumenta o número de ionizações do gás de descarga por cada eletrão sendo assim possível efetuar descargas e deposições de filmes finos a pressões mais baixas do que no caso das descargas dípodo e a tensões elétricas inferiores para a mesma corrente elétrica. Para pressões mais baixas o material pulverizado sofre menos colisões no seu trajeto, devido ao maior livre percurso médio, sendo assim depositado no substrato com mais energia produzindo filmes finos de maior densidade e aderência, com menos contaminações de gases residuais e da superfície do substrato. É por isso um processo tecnológico muito difundido na indústria de recobrimentos (Maissel, 1983).

A estrutura do magnetron, em descargas de pratos paralelos, é feita de tal forma que as linhas de campo magnético “entram” no cátodo perpendicularmente à sua superfície, como se pode observar na Figura 1.11.

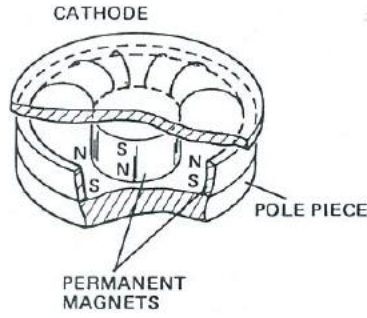


Figura 1.11 – Representação esquemática de um cátodo magnetron.

Na presença de campos elétricos e magnéticos os elétrons são submetidos à força de Lorentz que depende da sua velocidade:

$$\vec{F}_L = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (1.3)$$

Na ausência de campo elétrico a componente da velocidade dos elétrons perpendicular ao campo magnético, \vec{B} , gera um movimento helicoidal ao longo das linhas de campo. Esta rotação é feita em torno de um ponto (centro de rotação) com um raio dado por (1.4) e com uma frequência de ciclotrão dada por (1.5).

$$\omega_c = \frac{|q|B}{m_e} \quad (1.4)$$

$$r_L = \frac{m_e v_{\perp}}{|q|B} \quad (1.5)$$

A existência de um campo elétrico vai levar a um movimento de deriva do centro de rotação numa direção perpendicular ao campo elétrico e magnético. A velocidade de deriva é dada por

$$\vec{v}_E = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{|q|B} \quad (1.6)$$

A composição destes dois movimentos resulta num movimento cicloidal e, quando o campo magnético é corretamente aplicado, a trajetória de deriva do centro de rotação (no sentido $\vec{E} \times \vec{B}$) é tal como se pode observar na Figura 1.12, isto é, pode-se fechar sobre si mesma formando um “loop” de corrente dos elétrons (Rossnagel, 2002).

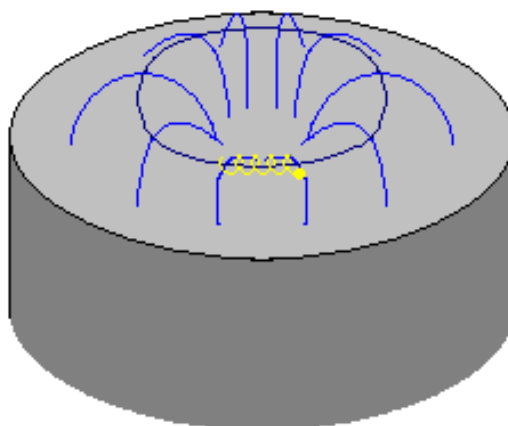


Figura 1.12 – Esquema representativo do movimento cicloidal que um elétron descreve por influência de campos eletromagnéticos num cátodo magnetrão.

Nesta zona junto ao cátodo, vai haver grande ocorrência dos processos de plasma formando um padrão luminoso como se observa na Figura 1.13a). Este padrão é ainda observável pela erosão do alvo após uma deposição (Figura 1.13b)).

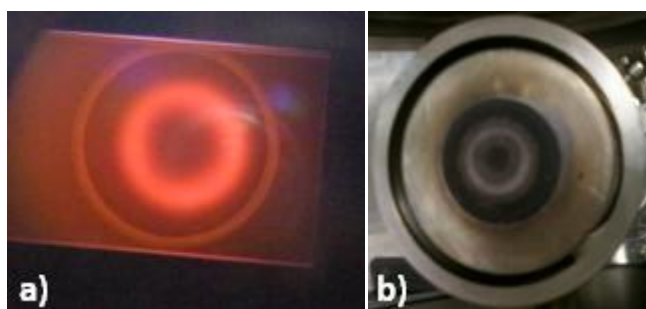


Figura 1.13 – Fotografia evidenciando a zona em forma de aro, de maior intensidade de plasma, numa descarga com cátodo magnetrão (a) e fotografia evidenciando o padrão de erosão do alvo (anel mais escurecido) após essa descarga (b).

1.1.5 Processos em plasmas não reativos

São diversos os processos no interior do plasma de uma descarga e na interface deste com o cátodo. Os diferentes processos decorrem simultaneamente e também sequencialmente, isto é, os intervenientes/produtos dum processo podem participar noutros processos. Mesmo dentro dos processos de criação de carga destacam-se vários para além da ionização por colisão eletrónica.

Apresentam-se na Tabela 1.1 alguns processos colisionais em plasmas não reativos.

Tabela 1.1 – Alguns dos processos colisionais em descargas não reativas.

Colisões eletrônicas		
Criação de carga	$e^- + X \rightarrow X^+ + 2e^-$ $e^- + XY \rightarrow 2e^- + X + Y^+$	Ionização por impacto eletrónico Ionização dissociativa
Aniquilação de carga	$e^- + X^+ \rightarrow X$ $e^- + X^+ \rightarrow X + h\nu$ $e^- + X \rightarrow X^-$ $e^- + (X - X)^+ \rightarrow 2X$	Recombinação Recombinação com relaxação Captura eletrónica Recombinação a 3 corpos
Sem criação/aniquilação de carga	$e^- + X \rightarrow X^* + e^-$ $e^- + XY \rightarrow e^- + X^- + Y^+$ $e^- + XY \rightarrow e^- + X^* + Y^*$	Excitação Dissociação Dissociação
Outras colisões:		
Criação de carga	$X + h\nu \rightarrow e^- + X^+$ $X^* + Y \rightarrow e^- + X + Y^+$ $X^* + Y^* \rightarrow e^- + X^+ + Y$	Fotoionização Ionização Penning Ionização por colisão metastável-metastável
Sem criação/aniquilação de carga	$X + X^+ \rightarrow X^+ + X$ $X + Y^+ \rightarrow X^+ + Y$ $X^* \rightarrow X + h\nu$	Troca de carga ressonante Troca de carga não ressonante Desexcitação radiativa

1.2 Emissão ótica num plasma

A radiação emitida por uma descarga luminescente provém do decaimento espontâneo das espécies excitadas (1.8) presentes em fase gasosa na descarga. As espécies excitadas podem ser produzidas por absorção de fótons (com frequência própria) mas são produzidas principalmente por colisões eletrônicas (1.9) ou ainda por colisões com outros elementos da descarga (Ronchi, 2012), (Wemans, 2009).

$$X_i \rightarrow X_j + h\nu_{ij} \quad (1.7)$$

$$e + X_0 \rightarrow e + X_i \quad (1.8)$$

Nestas expressões X_0 é o átomo X no seu estado fundamental, X_i é o átomo X no seu estado excitado i , menos energético que o seu estado j . A energia do fóton emitido é igual à diferença entre os níveis energéticos envolvidos na transição, por isso dada pela expressão:

$$E_{ij} = E_i - E_j = h\nu_{ij} \quad (1.9)$$

onde E_i é a energia do átomo no estado i , h a constante de Planck e ν_{ij} a frequência do fóton emitido na passagem do nível i para o nível j .

Num decaimento espontâneo a intensidade de uma linha espectral é dada por:

$$I'_{ij} = [X_i] A_{ij} h \nu_{ij} \quad (1.10)$$

onde a intensidade, I'_{ij} , é a energia emitida por unidade de volume por unidade de tempo, $[X_i]$ o número de átomos no estado excitado i por unidade de volume e A_{ij} a probabilidade de ocorrência do decaimento $i \rightarrow j$, ou coeficiente de Einstein. A intensidade medida experimentalmente, I_{ij} , difere da intensidade teoricamente emitida, I'_{ij} , já que depende sempre das condições experimentais definidas pelo próprio sistema de emissão e pelo sistema de deteção. Assim esta intensidade pode-se relacionar com a teoricamente emitida por:

$$I_{ij} = R_{ij} I'_{ij} \quad (1.11)$$

onde R_{ij} é uma constante de correção dependente do comprimento de onda observado e das condições experimentais.

Devido à estrutura eletrônica dos átomos e iões atômicos estes produzem linhas espectrais agrupadas em séries distintas para cada elemento, permitindo assim identificar o mesmo pelo seu espectro de emissão.

No caso das moléculas e iões moleculares a existência de vários corpos ligados com graus de liberdade associados à rotação e vibração possibilita novos níveis de energia. Os níveis de energia eletrônicos da molécula são assim divididos em níveis vibracionais, que, por

sua vez, são subdivididos em níveis rotacionais, gerando espectros de emissão constituídos por bandas espectrais ao invés de linhas espectrais, dificultando o processo de identificação.

No caso de uma molécula diatômica pode-se olhar para esta como um rotor rígido, cujo momento angular é quantizado, e os possíveis níveis para a energia de rotação são dados por:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi I} J(J+1) \quad (1.12)$$

onde I é o momento de inércia dado por (1.13) e onde m são as massas dos iões, r é a distância internuclear, e J é o número quântico rotacional que toma os valores 1, 2, 3, 4 etc.

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \quad (1.13)$$

A regra de seleção quântica dita que numa transição $\Delta J = \pm 1$ e a diferença entre energias consecutivas é tipicamente da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} eV.

Considerando a vibração destes átomos na molécula diatômica e tomando os primeiros termos da expansão do potencial sentido pela molécula em torno do seu ponto de equilíbrio, obtém-se a equação para um oscilador harmónico quantizado:

$$E_v = \left(n_v + \frac{1}{2}\right) hf \quad (1.14)$$

sendo f dado por (1.15) onde M é a massa reduzida e r_0 a distância de equilíbrio do sistema, $V(r)$ o potencial sentido pela molécula a uma distância r .

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{2M} \left. \frac{d^2 V(r)}{dr^2} \right|_{r=r_0}} \quad (1.15)$$

O número quântico vibracional, n_v , pode tomar os valores 1 ou -1 numa transição e numa transição entre níveis consecutivos de energia a diferença entre estas é da ordem dos 10^{-2} eV.

Como as transições eletrónicas em moléculas envolvem transições nos números quânticos vibracional e rotacional além do número quântico principal existe um elevado número de níveis de energia e transições associadas tornando os espectros moleculares bastante complexos. Devido às energias envolvidas, os espectros na faixa do visível e ultravioleta são geralmente associados às transições eletrônicas, enquanto a faixa do infravermelho próximo é associada à vibração-rotação (transições vibracionais) e o infravermelho longínquo à rotação.

1.3 Espectroscopia

Espectroscopia é o método de análise que visa a caracterização dos níveis de energia da estrutura de sistemas físicos. Estuda assim, para esse propósito, os processos de transição entre diferentes níveis de energia, analisando os vários tipos de radiação nestes emitida. Para efeitos de espectroscopia é necessário a coleção da radiação eletromagnética, a separação desta nos seus comprimentos de onda e a detecção e conversão do sinal luminoso num sinal elétrico (Lerner, 1988).

Um espectrómetro é um aparelho que comporta o conjunto de instrumentos óticos utilizados no método da espectroscopia e é normalmente constituído por um monocromador e um sistema de detecção e conversão do sinal.

1.3.1 Monocromador

O monocromador é o conjunto de componentes óticos responsáveis pela separação da radiação eletromagnética nos diferentes comprimentos de onda que a constituem. Existem diversas configurações para monocromadores, podendo ser baseadas em dois fenómenos físicos diferentes que permitem a separação espacial de diferentes comprimentos de onda.

Dispersão: Se num dado meio a velocidade de propagação da radiação é fortemente dependente do seu comprimento de onda vai existir uma grande diferença no índice de refração para estes diferentes comprimentos de onda. À separação espacial dos diferentes comprimentos de onda por refração chama-se dispersão ótica. O prisma ótico (Figura 1.14) é um instrumento utilizado para esta forma de separação espectral em monocromadores, tendo, no entanto, vindo a cair em desuso face à utilização de outro método de separação, a difração.

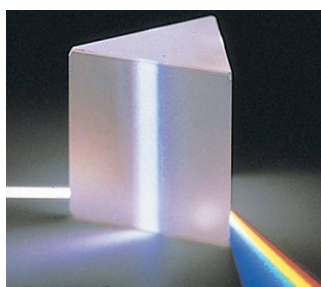


Figura 1.14 - Dispersão de um raio luminoso num prisma ótico.

Difração: Quando uma onda se depara com um obstáculo da ordem do seu comprimento de onda sofre um efeito de difração que é dependente do comprimento de onda e das características do meio onde incide. As grelhas de difração são superfícies refletivas ou transparentes marcadas por vários sulcos e permitem a separação espacial dos raios incidentes nos seus comprimentos de onda (Figura 1.15).

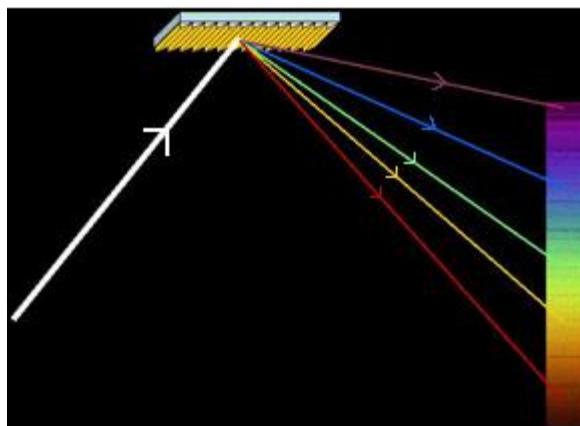


Figura 1.15 - Separação dos comprimentos de onda da luz branca após reflexão numa grelha de difração.

Das possíveis configurações de monocromadores esta secção incide apenas em duas, baseadas no fenómeno de difração, sendo das mais utilizadas em espectroscopia.

A configuração de Fastie-Ebert consiste num grande espelho esférico, uma grelha de difração plana e fendas de entrada e saída (Figura 1.16). A luz que passa pela fenda de entrada é refletida pelo espelho que a colima na grelha de difração. Esta colimação é fundamental para o funcionamento adequado da grelha de difração, apenas possível se os raios nela incidentes forem paralelos. A grelha de difração separa a luz nos seus diferentes comprimentos de onda refletindo-os na direção do espelho convergente. Este foca os diferentes comprimentos de onda (isto é, conforme o grau de incidência) em imagens da fenda de entrada no plano de saída. É uma configuração pouco dispendiosa e muito utilizada, mas apresenta uma capacidade limitada para manter uma imagem de qualidade devido a aberrações do sistema como a aberração esférica, “coma”, astigmatismo e campo focal curvo (Lerner, 1988).

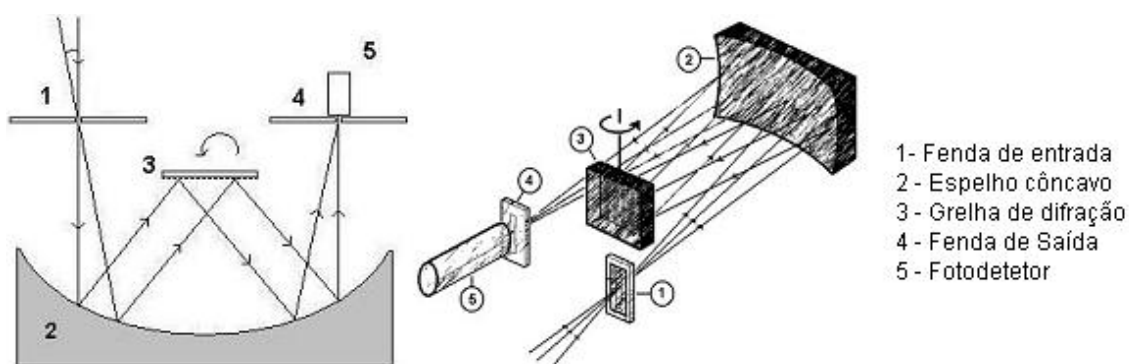


Figura 1.16 - Esquema representativo da montagem de monocromador Fastie-Ebert vista de cima e de perfil. Adaptado da referência (UNIS, 2012).

A configuração mais utilizada é no entanto a de Czerny-Turner (Figura 1.17). Esta montagem é em tudo semelhante à de Fastie-Ebert com exceção do espelho côncavo que é

substituído por dois de menores dimensões. Ainda que estes dois espelhos desempenhem as mesmas funções que o espelho único da configuração Fastie-Ebert, nesta configuração a sua geometria é flexível. Uma geometria assimétrica permite produzir um campo espectral plano e uma boa correção de “coma” num comprimento de onda (a aberração esférica e astigmatismo mantêm-se em todos os comprimentos de onda). Esta configuração também permite projetar sistemas que acomodem óticas de maior volume.

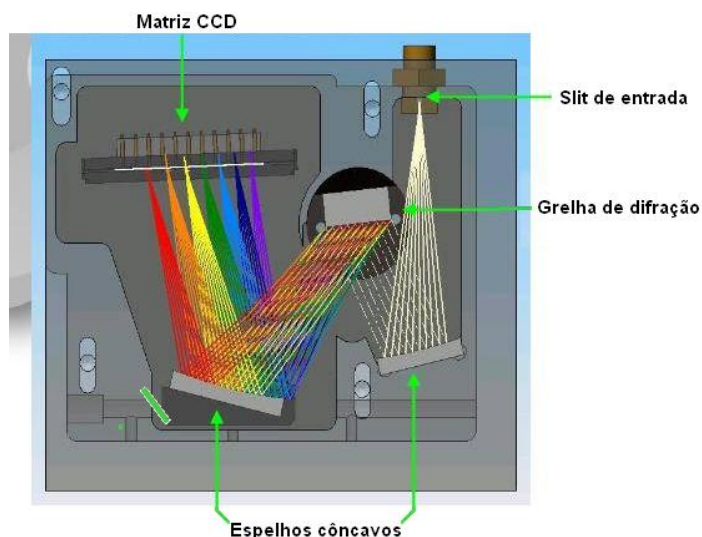


Figura 1.17 - Espectrómetro com monocromador Czerny-Turner. Imagem adaptada da referência (K-MAC, 2012).

1.3.2 Detecção

A fenda de saída de um espectrómetro pode ser móvel permitindo ajustar a sua posição conforme o comprimento de onda que se deseje adquirir. Esta fenda pode ainda ser fixa e ser a grelha de difração que, por rotação, permita definir a componente da luz incidente na fenda de saída. Já a colocação de uma matriz detetora no plano focal de saída permite a obtenção simultânea de todos os comprimentos de onda.

Um detetor mede a intensidade da luz convertendo o sinal luminoso num sinal elétrico. Um tipo muito comum de detetor é o detetor CCD (dispositivo de carga acoplada). Este consiste num chip semicondutor com uma face fotossensível subdividida numa grelha de áreas retangulares discretas, ou pixéis, de muito reduzidas dimensões (na ordem dos microns). A incidência de fótons num pixel gera uma carga elétrica, por criação de par elétron-lacuna, que é amplificada, lida e posteriormente processada através de circuitos integrados programáveis (FPGA).

2. Sistema experimental

2.1 Sistema de deposição de filmes

O sistema utilizado na deposição dos filmes de manganites (Figura 2.1) foi implementado e construído no LPA do CEFITEC, tendo sido posteriormente adaptado e otimizado para utilização em deposições por descargas RF em cátodo magnetrão preparado para alvos catódicos de pós compactados.



Figura 2.1 - Sistema de deposição de filmes por descarga RF.

Este sistema é composto por uma câmara de vácuo, um cátodo magnetrão para alvos de pós de pequenas dimensões, uma fonte de tensão e um porta-substratos para fixação dos substratos utilizados na deposição dos filmes.

2.1.1 Sistema de vácuo

O bombeamento no sistema de vácuo é efetuado por uma bomba rotatória de dois estágios, *Edwards Two Stage 5 E2M5*, responsável pelo vácuo primário, e uma bomba turbomolecular, *CFV 900 turbo Alcatel*, que garante o alto vácuo. A bomba rotatória depois de bombear o sistema a partir da pressão atmosférica, através do corpo da bomba turbomolecular, garante o bombeamento de *back-up* da bomba turbomolecular, estas encontram-se ligadas em série com o sistema. A inserção de gás de trabalho na câmara é controlada através de uma válvula de agulha ligada a uma garrafa de argon e o controlo da pressão de trabalho é realizado através do controlo do fluxo de gás de entrada e de uma válvula de alhetas que faz o estrangulamento do bombeamento do sistema. Esta válvula situa-se entre a bomba turbomolecular e a câmara. A admissão de ar no sistema, para retornar à pressão atmosférica, é controlada por uma válvula de entrada de ar. O sistema possui uma unidade de medida de pressão, *Balzers TPG 300*, com dois sensores, um tipo *pirani*, *Balzers TPR 010*, para ler pressões entre a pressão atmosférica e cerca de 10^{-1} a 10^{-2} Pa, e outro do tipo *penning*, *IKR*

050, que realiza as leituras entre os 1 a 10^{-5} Pa. A Figura 2.2 mostra algumas das componentes do sistema de vácuo.

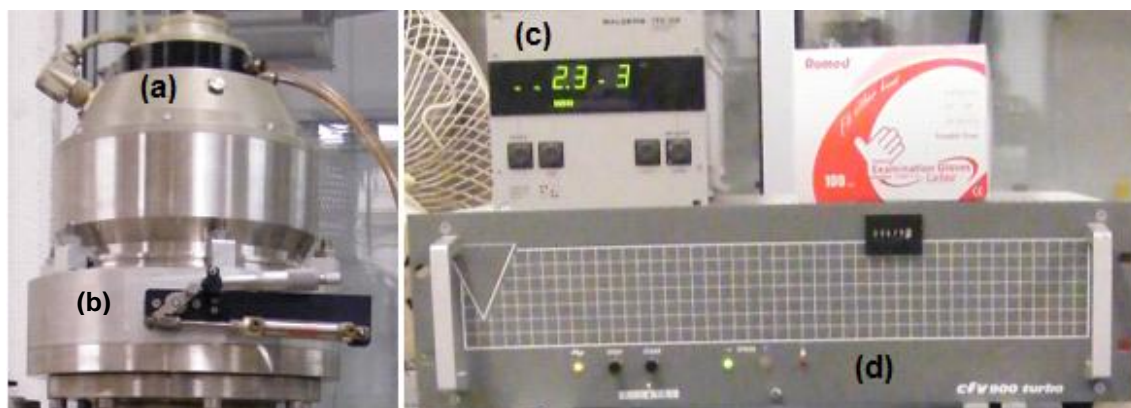


Figura 2.2 – Bomba turbomolecular CFV 900 turbo Alcatel (a). Válvula de alhetas (b). Controlador dos medidores de pressão Balzers TPG 300 (c). Controlador da bomba turbomolecular (d).

Um esquema representativo do sistema de vácuo é apresentado na Figura 2.3.

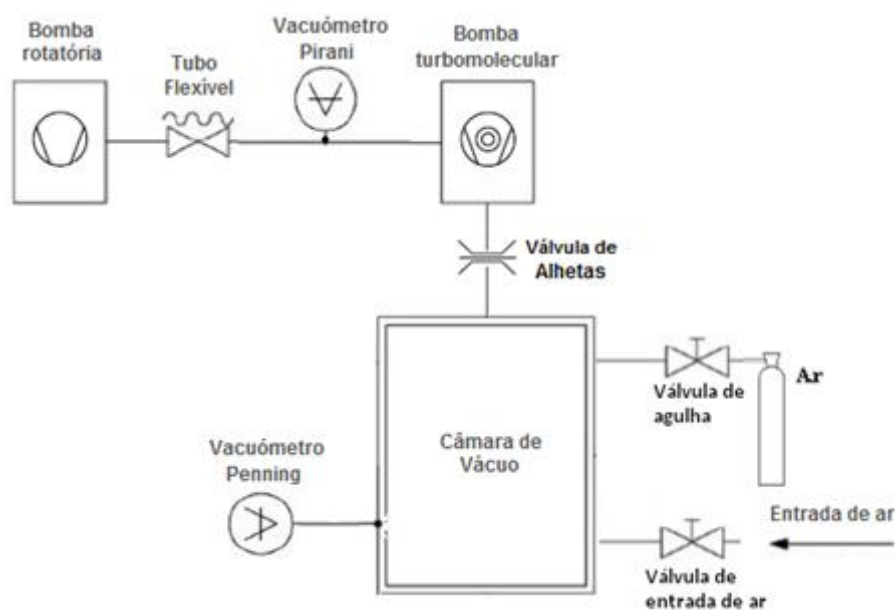


Figura 2.3 – Esquema simbólico do sistema de vácuo.

2.1.2 Sistema de pulverização

A fonte utilizada para fornecer tensão ao cátodo é uma fonte *Eni Power Systems Plasmaloc 2-HF* (Figura 2.4(a)) regulável em potência e em frequência. Durante o processo de descarga, o porta-substratos e a câmara de vácuo, são ligados à massa.

O porta-substratos utilizado, apresentado na Figura 2.4(c), permite a regulação da distância alvo-substrato e possibilita trocar facilmente entre apoios de suporte de substratos, de forma a poder-se montar substratos com outras geometrias.

O cátodo magnetrão (Figura 2.4(b)) foi desenhado e construído no LPA especificamente para suportar alvos de pós compactados. Trata-se um cátodo planar circular, de dimensões muito pequenas, com um diâmetro do alvo de cerca de 25 mm. Neste cátodo há uma zona escavada na superfície do alvo catódico, que permite a compactação dos pós que compõem o alvo catódico. Este apoio para suporte do alvo catódico foi construído em cobre, para melhor dissipação do calor.

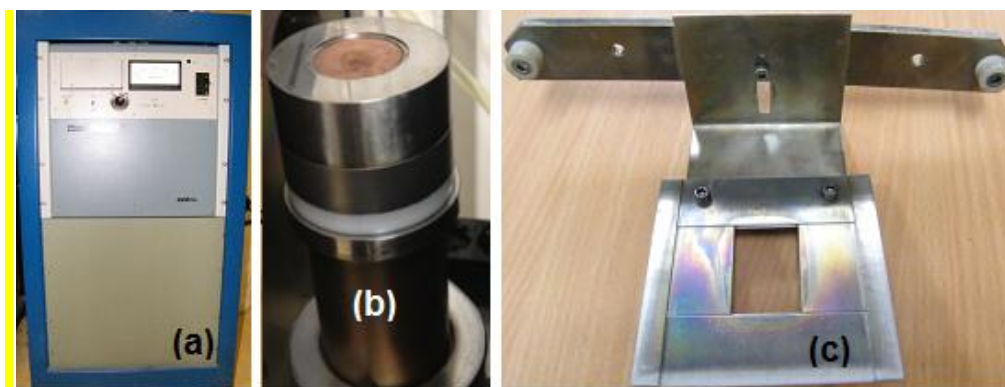


Figura 2.4 – Fonte de tensão RF (a), cátodo magnetrão (b) e porta-substratos (c).

A Figura 2.5 mostra a montagem do cátodo e do porta-substratos na câmara de vácuo. Nesta figura o cátodo encontra-se preparado para o início de uma deposição, rodeado pela blindagem e com o alvo de pó compactado em cima deste.

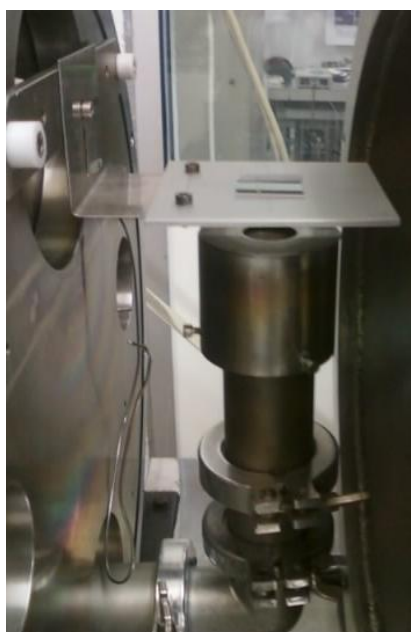


Figura 2.5 – Porta-substratos, cátodo com a blindagem montada e o alvo de pó compactado em cima deste.

2.1.3 Procedimento utilizado durante uma deposição:

O procedimento inicia-se com a preparação dos pós a depositar e a compactação destes no cátodo formando assim o alvo catódico. É então colocada a blindagem no cátodo e o substrato a utilizar no porta-substratos. Verifica-se a distância alvo-substrato, de 20mm (distância utilizado nos ensaios analisados neste trabalho) e as ligações elétricas entre o cátodo e a fonte, e a blindagem do cátodo, porta substratos e câmara à massa. Fecha-se a câmara e inicia-se o processo de bombeamento com a bomba rotatória. Este bombeamento baixa a pressão na câmara da pressão atmosférica até cerca de 1 Pa. Atingida esta pressão inicia-se a bomba turbomolecular que leva a pressão até cerca de 5×10^{-3} Pa, sendo esta denominada de pressão de limpeza. Para a introdução de árgon no sistema é parcialmente fechada a ligação da câmara ao sistema de bombeamento através da válvula de estrangulamento (válvula de alhetas), para minimizar a ocorrência de danos na bomba turbomolecular. A introdução de árgon é controlada de forma a atingir-se uma pressão de cerca de 2 Pa, pressão utilizada para a ignição da descarga. Liga-se então a fonte RF e aumenta-se a potência, gradualmente, até 25W, “acendendo” o plasma. Após a ignição da descarga reduz-se a admissão de árgon até se atingir uma pressão de $2,3 \times 10^{-1}$ Pa, denominada de pressão de trabalho.

A deposição decorre durante 80 minutos, ao longo deste tempo foi-se controlando a pressão de trabalho e adquirindo espectros óticos de emissão através do sistema de espectroscopia ótica de emissão, descrito no próximo subcapítulo.

Decorridos os 80 minutos desliga-se a fonte RF, e termina-se a admissão de árgon na câmara. Abre-se a válvula de alhetas e desliga-se a bomba turbomolecular. Com a bomba turbomolecular desligada introduz-se, gradualmente, ar na câmara de vácuo até que esta atinja a pressão atmosférica.

A Tabela 2.1 apresenta um resumo dos parâmetros mais importantes utilizados nas deposições.

Tabela 2.1 - Parâmetros utilizados nas deposições efetuadas.

Potência aplicada (W)	25
Frequência da fonte RF (kHz)	100
Impedância da fonte (Ω)	600
Pressão de limpeza (Pa)	5×10^{-3}
Pressão de trabalho (Pa)	0,23
Distância entre os elétrodos (mm)	20
Tempo de deposição (min)	80

2.2 Sistema de espectroscopia ótica de emissão

A parte fundamental deste trabalho foi a implementação do sistema de espectroscopia ótica de emissão neste sistema de deposição.

Para possibilitar a coleção da radiação emitida na descarga foi instalada uma janela de quartzo, *KVP-200QZ* da *MDC*, no sistema. Esta permite através de uma fibra ótica, *FC-UV600-2* da *Avantes*, coletar e transportar a luz emitida até um espectrómetro *AvaSpec-3648-USB2 7.0* da *Avantes*. Na Figura 2.6 é apresentado o espectro de transmissão fornecido pelo fabricante da janela de quartzo montada.

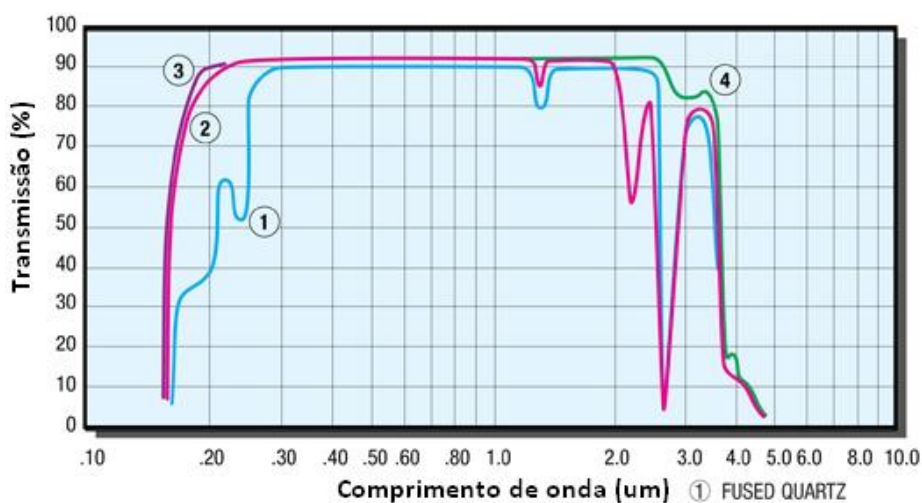


Figura 2.6 – Espectro de transmissão da janela de quartzo *KVP-200QZ* da *MDC*, espectro (1) representado a azul. Adaptado da referência do fornecedor *Avantes*.

O espectrómetro é conectado a um PC, pela porta USB, onde é possível fazer o controlo do mesmo e a aquisição dos espectros adquiridos através do *software* *AvaSoft* da *Avantes*. Por forma a tornar a aquisição e controlo do espectrómetro mais flexível e adaptada às especificidades deste trabalho foi desenvolvida uma ferramenta em software, baseada em *LabVIEW 10.0* e fazendo o uso das *Dynamic Link Libraries* (DLL) da *Avantes*.

Na Figura 2.7 apresenta-se o fluxograma do sistema de aquisição de espectros óticos de emissão implementado.

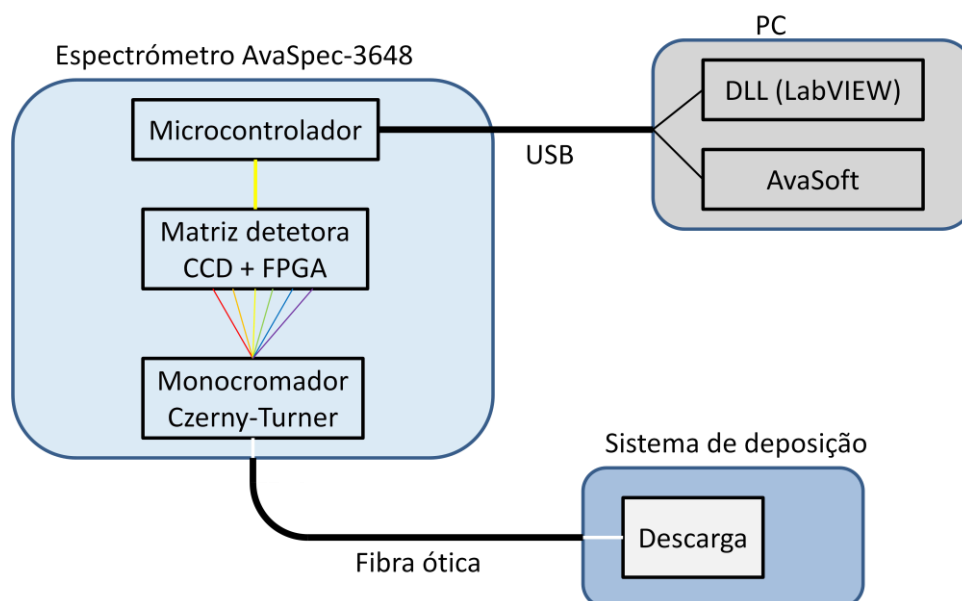


Figura 2.7 – Representação esquemática do fluxo de informação entre os constituintes do sistema de aquisição de espectros óticos de emissão em descargas RF.

Para anexar a fibra ótica à janela de quartzo, foi desenhado e construído nas oficinas do CEFITEC, uma adaptação em nylon. Esta adaptação consiste numa única peça encaixada na janela de quartzo, com um orifício central que permite o encaixe da fibra ótica. Este sistema de fixação é apresentado na Figura 2.8.



Figura 2.8 - Sistema de fixação da fibra ótica.

2.2.1 Alterações no sistema de deposição

A implementação do sistema de aquisição de espectros de emissão ao sistema de deposição requereu a determinação do cone de deteção, de forma a maximizar a intensidade luminosa adquirida por este sistema. Neste subcapítulo é descrito o método utilizado na determinação deste cone de deteção, bem como as alterações que foram necessárias efetuar no sistema de deposição para a maximização da intensidade luminosa obtida.

Os esquemas apresentados, representativos do sistema, são apenas ilustrativos não estando à escala e reproduzem as paredes internas dos vários componentes, já que são estas

que podem limitar o percurso ótico. Da estrutura da câmara de vácuo é apenas representado, com maior fidelidade, o prolongamento em que se encontra a janela de quartzo e portanto de relevância para o percurso ótico. Este prolongamento consiste num tubo oco, com adaptações KF nas extremidades, ligando a janela de quartzo (Figura 2.9) à câmara de deposição. Ainda na Figura 2.9, observa-se uma representação desta zona que compreende o percurso ótico e onde estão assinaladas as dimensões do sistema relevantes na determinação do cone de deteção.

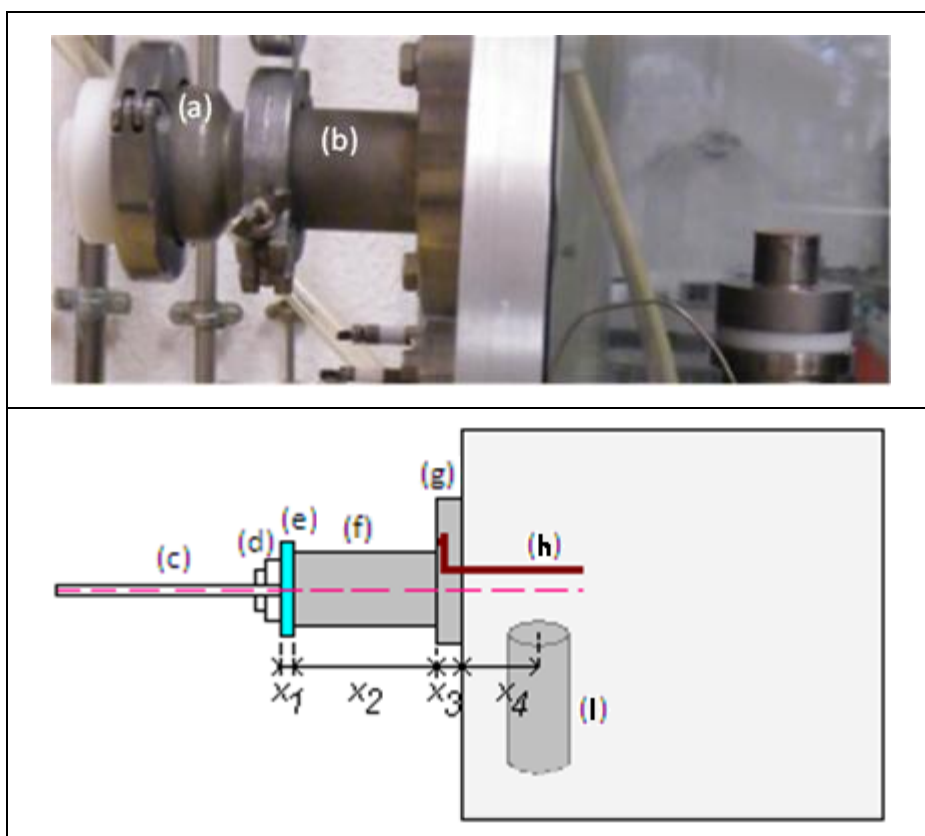


Figura 2.9 – Em cima: destaque da zona que abrange o percurso ótico no sistema de deposição onde se observa a estrutura que contém a janela de quartzo (a), inserida num prolongamento anexado à câmara de deposição (b). Em baixo: Corte do sistema na zona do percurso ótico. Fibra ótica (c), Suporte da fibra ótica (d), Janela de quartzo (e), prolongamento (f), Encaixe do prolongamento à câmara de deposição (g), Porta substratos (h), Parte superior do cátodo (i), Largura da janela de quartzo (x_1), Comprimento do prolongamento (x_2), Comprimento do encaixe do prolongamento à câmara de deposição (x_3), Distância entre a parede da câmara e o centro do cátodo (x_4).

As distâncias assinaladas na Figura 2.9, bem como outros parâmetros de relevo para a determinação do cone de deteção, são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Parâmetros utilizados na análise do percurso ótico da descarga até à fibra ótica.

	Símbolo	Valor
Abertura numérica da fibra ótica	NA	0,22
Espessura da janela de quartzo	x_1	3,175mm
Índice de refração no quartzo	n_{qzo}	1,46
Comprimento do prolongamento	x_2	131,5 mm
Diâmetro do prolongamento	$D_{prolongamento}$	40,0 mm
Comprimento do encaixe do prolongamento à câmara de deposição	x_3	4,0 mm
Altura inferior da reentrância	h_3	24,8mm
Distância entre a parede da câmara e o centro do cátodo	x_4	89,0mm

Considerando o plano perpendicular à janela de quartzo e que passa pelo eixo de simetria do cátodo, como a zona onde o plasma toma a maior área de leitura na direção alvo-substrato, é até este plano que se determinou o cone de deteção. O percurso ótico é assim basicamente composto pelas secções de comprimentos x_1 , x_2 , x_3 e x_4 . O diâmetro interno da fibra ótica utilizada é de $600\mu m$ e como tal foi desprezado. O índice de refração na atmosfera de descarga foi considerado como sendo 1 por ser uma atmosfera a baixa pressão.

Partindo desta situação inicial, representada pela Figura 2.9, a primeira alteração consistiu na subida do porta-substratos e do cátodo, tendo-se fixado estes a uma altura que coloca o eixo ótico a passar ao centro da distância alvo-substrato e que diminui o bloqueio do cone de visão por parte do porta-substratos. A Figura 2.10 representa o sistema na zona do percurso ótico após estas alterações.

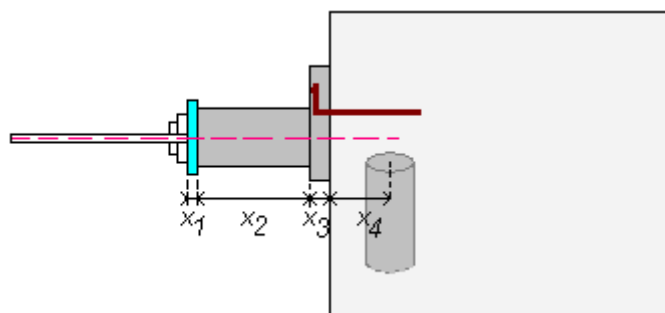


Figura 2.10 – Corte do sistema na zona do percurso ótico, após subida de posição do cátodo e do porta-substratos.

A subida de posição do cátodo envolveu a produção de uma peça para vácuo, realizada nas oficinas do CEFITEC. Esta componente consiste num tubo de inox com

extremidades adaptadas para encaixe de o-rings e flanges-KF, de forma a poder-se acomodar na estrutura já existente de suporte do cátodo, tal como se observa na Figura 2.11.



Figura 2.11 – Componente implementada para subir a posição do cátodo, instalação desta na estrutura de suporte do cátodo.

Na Figura 2.12 observa-se um esquema representativo da janela de quartzo e do prolongamento, com os respetivos ângulos que a radiação toma nestes meios (desprezando nestes o fenómeno de dispersão).

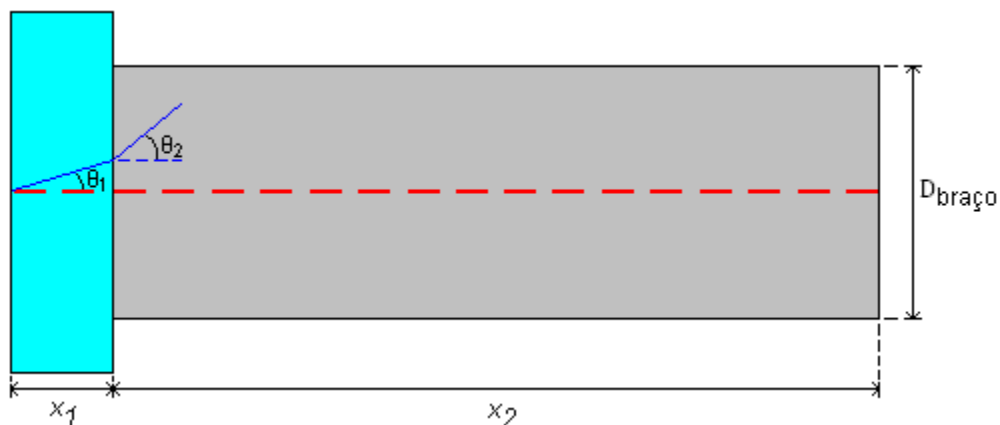


Figura 2.12 - Representação esquemática da janela de quartzo e do prolongamento, das dimensões dos mesmos e dos ângulos que a luz toma nestes meios.

A determinação do ângulo da radiação na janela de quartzo é feita pela expressão (2.1), que relaciona a abertura numérica da fibra ótica e o ângulo máximo de aceitação desta (como aproximação é assumido um contacto perfeito entre a fibra e a janela de quartzo).

$$NA = n_{qzo} \sin(\theta_1) \leftrightarrow \theta_1 = 8,67^\circ \quad (2.1)$$

O ângulo da luz no prolongamento é determinado pela lei de Snell:

$$n_{qzo} \sin(\theta_1) = \sin(\theta_2) \leftrightarrow \theta_2 = 12,71^\circ \quad (2.2)$$

Relações trigonométricas permitem calcular o diâmetro do cone de detecção no fim do prolongamento, h_{x_2} :

$$h_{x_2} = 2(x_1 \tan(\theta_1) + x_2 \tan(\theta_2)) = 60,27 \text{ mm} \quad (2.3)$$

Desta forma verifica-se que o cone de detecção está a ser limitado pelas dimensões do prolongamento, que possui um diâmetro de 40mm.

Relacionando as dimensões do prolongamento e da janela de quartzo com os ângulos efetivos, θ'_1 e θ'_2 , que a luz pode tomar respetivamente nestes, e sabendo que estes ângulos se relacionam pela lei de Snell é possível determinar os seus valores:

$$\begin{cases} n_{qzo} \sin(\theta'_1) = \sin(\theta'_2) \\ 2(x_1 \tan(\theta'_1) + x_2 \tan(\theta'_2)) = \frac{D_{\text{braço}}}{2} \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} \theta'_1 = 5,83^\circ \\ \theta'_2 = 8,53^\circ \end{cases} \quad (2.4)$$

É pertinente verificar se há limitação do cone de detecção na “zona de encaixe” da estrutura do prolongamento à câmara de deposição, no local destacado na Figura 2.13(a). A Figura 2.13(b) destaca nesta zona a situação em que possa haver limitação do ângulo de visão (com o percurso ótico a tracejado) e a situação em que o ângulo esteja na fronteira para não haver limitação.

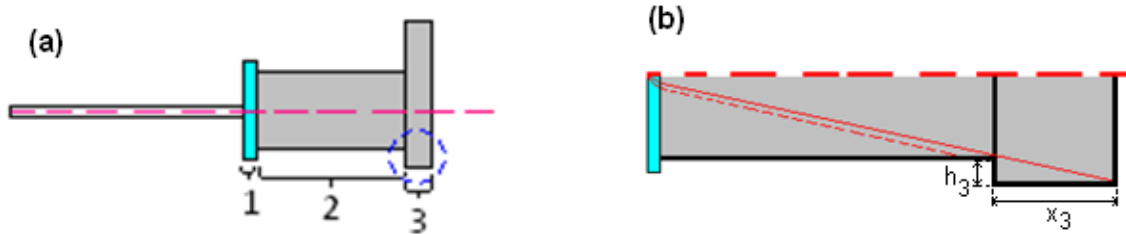


Figura 2.13 – Destaque da zona do “encaixe” da estrutura do prolongamento à câmara onde possa haver limitação do ângulo de visão (a). Possíveis percursos óticos nesta zona, onde h_3 é a altura da “reentrância” e x_3 o seu comprimento (b).

As dimensões desta “reentrância” permitem passar um ângulo máximo dado pela expressão (2.5).

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{h_3}{x_3}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{4}{24,83}\right) = 9,15^\circ \quad (2.5).$$

Sendo este ângulo obtido maior que o ângulo efetivo, θ'_2 , não há limitação do cone de visão nesta zona. Nestas condições o diâmetro do cone de detecção no plano ao centro da descarga, a uma distância x_4 da câmara, é dado pela expressão (2.6).

$$H = 2(x_1 \tan(\theta'_1) + (x_2 + x_3 + x_4) \tan(\theta'_2)) = 74,26 \text{ mm} \quad (2.6)$$

Que, para deposições onde a distância alvo-substrato é de 20mm, é suficiente para englobar toda a descarga.

2.2.2 Espectrómetro ótico *AvaSpec-3648-USB2 7.0*

Foi utilizado o espectrómetro de fibra ótica *AvaSpec-3648-USB2 7.0* da *Avantes* (Figura 2.14).



Figura 2.14 - Espectrómetro ótico *AvaSpec-3648-USB2 7.0* da *Avantes*.

Este espectrómetro é constituído por um monocromador Czerny-Turner simétrico com entrada para fibra ótica. Neste, a grelha de difração de 300 linhas/mm com uma geometria otimizada permite uma gama espectral dos 200 aos 1.100nm, sobre uma matriz detetora CCD de 3.648 pixéis que permite uma resolução de 0,34nm. O conversor analógico para digital (ADC) de 14bit a 1MHz permite um máximo de 16.384 contagens por pixel. A conexão USB do espectrómetro com o PC permite a transmissão de espectros em 3,7 ms. Um microcontrolador permite ainda a realização de médias de diversos espectros adquiridos sem o custo de tempo de envio de todos estes para o PC. Algumas das principais características técnicas deste espectrómetro estão apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Características técnicas do AvaSpec-3648 da Avantes. Adaptado da referência (Avantes - AvaSpec, 2006).

Monocromador	Czerny-Turner simétrico, distância focal de 75 mm
Gama de comprimentos de onda	200 – 1.100nm
Resolução	0,025 -20 nm.
Dispersão luminosa	< 0,1%
Sensibilidade (AvaLight-HAL, 8 µm fiber)	12.000 $\frac{\text{contagens}}{\mu\text{W}}$ por ms do tempo de integração
Detetor	Matriz linear CCD de 3.648 pixéis
Sinal/Ruído	350:1
ADC	14 bit, 1 MHz
Tempo de integração	10 µs - 10 minutos
Interface	USB 2.0: 480 Mbps RS-232: 115.200 bps
Velocidade de transferência de espectros	3,7 ms / scan
Velocidade de transferência de dados	3,7 ms / scan
<i>Inputs/outputs</i>	Conector HD-26, Analogico: 2 entradas 2 saídas, Digital: 3 entradas 12 saídas, <i>trigger</i> , sincronização.
Alimentação	Por USB: 350 mA ou externa: SPU2, 12VDC, 350 mA
Dimensões e peso	175x110x44mm, 716 gramas

2.2.3 Software de controlo/aquisição

Numa fase inicial o controlo do espectrómetro foi realizado pelo *software AvaSoft 7.0* da Avantes® (Avantes - AVASOFT, 2006).

Desenvolveu-se, posteriormente, um programa em ambiente *LabVIEW 10.0 32-bit*, da NI. Este foi implementado com base em VI's (Instrumentos virtuais), isto é, foram implementadas rotinas em *LabVIEW*, disponíveis num pacote de interfaces (DLL) do PC com o espectrómetro *AvaSpec* da Avantes (Avantes - DLL, 2007).

Este pacote de interfaces contém um VI denominado *AVS_Main*, onde se encontra já implementado o controlo do espectrómetro. Verificou-se, no entanto, que este VI não se encontrava em correto funcionamento, devido a ter sido desenvolvido numa versão anterior do *LabVIEW*. Ao programa construído nesta fase denominou-se “Adquirir Espectros” e teve como base uma reestruturação deste VI e o uso de outros fornecidos no pacote de interfaces.

A este programa foram adicionadas novas funcionalidades: a gravação de espectros na memória do computador em formato *ASCII* e com outras informações diversas relativas às condições e situação da descarga.

A próxima secção destina-se a descrever a estrutura e funcionamento deste programa desenvolvido. Começa-se por apresentar a interface com o utilizador, visível na Figura 2.15.

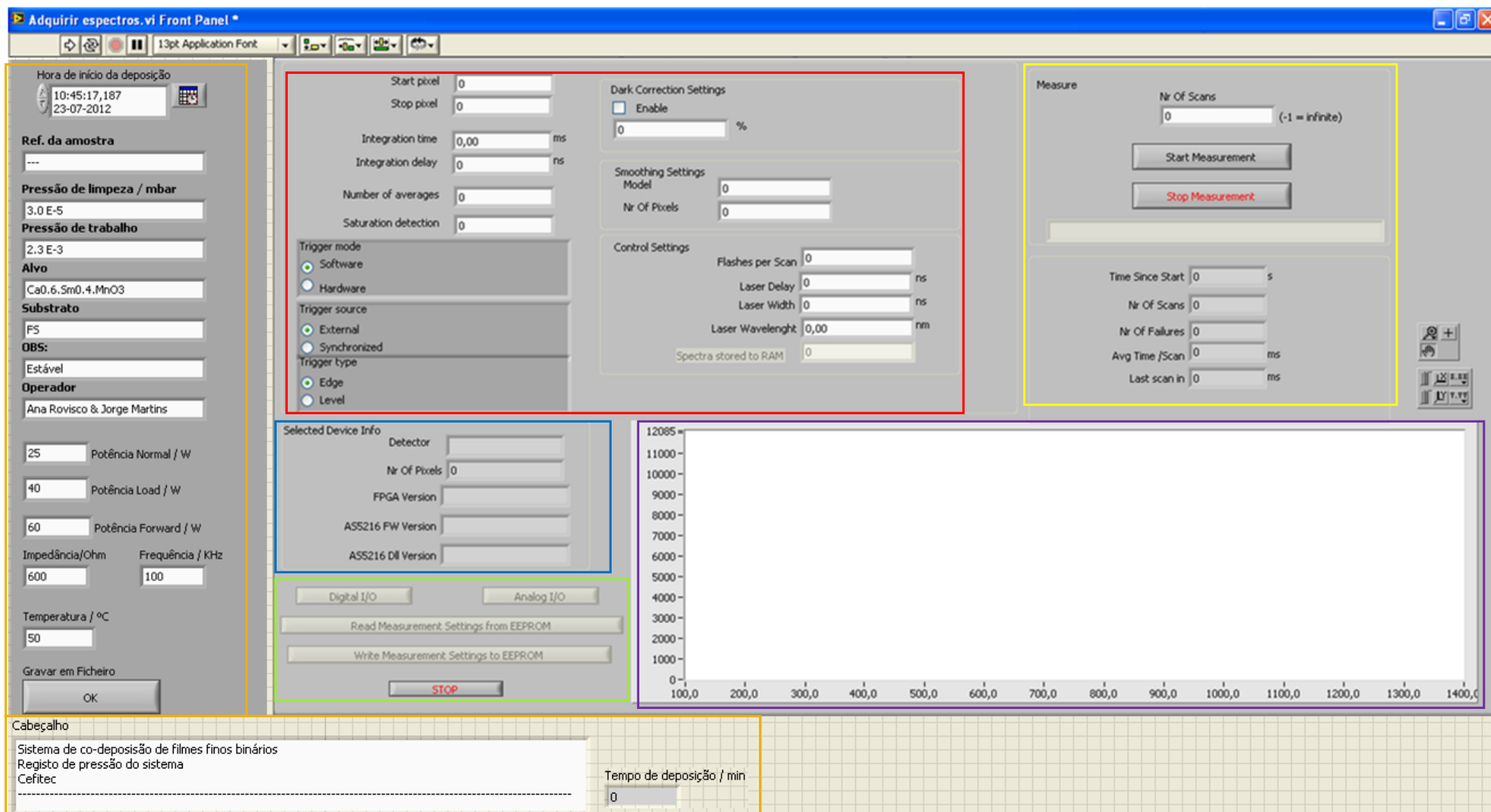


Figura 2.15 – Interface do programa *Adquirir Espectros* implementado em *LabVIEW* para controlo do espectrómetro *AvaSpec-3648-USB2*.

Na Figura 2.15. encontram-se diversas zonas destacadas por caixas de cores que são de seguida descritas.

Zona destacada a vermelho: esta zona contém todos os parâmetros a inserir pelo utilizador para a determinação do modo como o espectrómetro realiza uma medição. Todos estes parâmetros ficam guardados numa variável interna do programa denominada “*Measurement Parameters*”, uma das principais variáveis do programa e que define a configuração de medição do espectrómetro. A Figura 2.16 mostra a zona destacada a vermelho na interface do programa, seguindo-se a Tabela 2.4 onde é feita uma descrição dos parâmetros assinalados na figura.

The screenshot displays the configuration interface for the 'Adquirir espectros' program. The 'Zona destacada a vermelho' (red highlighted area) includes the following settings:

- Dark Correction Settings:**
 - g) ☐ Enable
 - h) %
- Smoothing Settings:**
 - i) Model
 - j) Nr Of Pixels
- Control Settings:**
 - n) Flashes per Scan
 - o) Laser Delay ns
 - p) Laser Width ns
 - q) Laser Wavelength nm
 - Spectra stored to RAM

On the left side, there are additional settings:

- Start pixel:** (a)
- Stop pixel:** (b)
- Integration time:** ms (c)
- Integration delay:** ns (d)
- Number of averages:** (e)
- Saturation detection:** (f)
- Trigger mode:**
 - ☒ Software (k)
 - ☐ Hardware
- Trigger source:**
 - ☒ External (l)
 - ☐ Synchronized
- Trigger type:**
 - ☒ Edge (m)
 - ☐ Level

Figura 2.16 – Região destacada a vermelho da interface do programa “Adquirir espectros” com o utilizador. Conjunto de campos controlados pelo utilizador para definição da configuração de medição do espectrómetro.

Tabela 2.4 – Descrição dos parâmetros de configuração da medição do espectrómetro, assinalados na Figura 2.17.

a	<i>StartPixel</i>		1º pixel a ser lido e enviado para o PC.
b	<i>StopPixel</i>		Último pixel a ser enviado para o PC.
c	<i>Integration time (ms)</i>		Tempo de integração.
d	<i>Integration Delay (ns)</i>		Atraso entre um pedido de medição e a medição.
e	<i>Number of averages</i>		Número de espectros que entram para a média por cada envio para o PC.
f	<i>Saturation Detection</i>		On(1)/Off(0) – Detetar se num pixel o número de contagens atinge 16383.
<i>Dark Correction</i>	g	<i>Enable</i>	Ativa correção dinâmica da corrente escura.
	h	<i>Historic</i>	Percentagem a ter em conta do histórico da corrente escura (0 a 100%).
<i>Smoothing</i>	i	<i>Model</i>	0: Seleciona o único modelo de <i>smoothing</i> existente.
	j	<i>Nr Of Pixels</i>	Define o número de pixéis usados no <i>smoothing</i> .
<i>Trigger</i>	k	<i>Model</i>	Synchronized: <i>Trigger</i> sincronizado com outros espectrómetros. External: Depende da <i>Source</i> e <i>Type</i> .
	l	<i>Source</i>	Software: Controlado pelo utilizador através da interface. Hardware: Depende do <i>Type</i> .
	m	<i>Type</i>	<i>Edge</i> : Dá pedido de medição ao ler um pulso externo. <i>Level</i> : Adquire enquanto um pulso de <i>trigger</i> está ativo e faz uma média.
Control (Controlo de fontes de luz)	n	<i>Flashes/Scan</i>	Define o número de pulsos por scan numa fonte de luz pulsada a ser controlada.
	o	<i>Laser Delay (ns)</i>	Atraso após o pedido de emissão a uma fonte de luz.
	p	<i>Laser Width (ns)</i>	Tempo de emissão contínua por parte da fonte de luz controlada.
	q	<i>Laser Wavelength:</i>	Não utilizado

Smoothing: Na iluminação de cada pixel, correspondente a um comprimento de onda, pode acontecer que sejam iluminados também os pixéis vizinhos com radiação destinada a esse pixel. Este efeito acontece se o comprimento da zona iluminada por um comprimento de onda no CCD é maior que a largura de um pixel. A largura desta zona iluminada é definida pela largura da menor fenda do espectrómetro ou pelo diâmetro da fibra ótica, caso não sejam usadas fendas de largura menor que o diâmetro interno desta. A opção de “*smoothing*” do espectrómetro permite realizar uma compensação a este efeito, levando a uma diminuição de ruído à custa de uma menor resolução. O modelo de “*smoothing*” definido consiste em atribuir a cada pixel o valor médio entre este e todos os pixéis vizinhos iluminados por radiação que deveria incidir neste. O número de pixéis vizinhos, para cada lado do pixel principal, a utilizar

neste cálculo é inserido no campo “Nr of pixels” e o seu valor é determinado pela expressão (2.7).

$$n_{smoothing} = \frac{\frac{Largura\ de\ iluminação}{Tamanho\ do\ pixel} - 1}{2} \quad (2.7)$$

Como a fibra ótica utilizada tem de diâmetro interno 600µm e o tamanho dos pixéis é de 8µm é necessário usar um *smoothing* de 37 pixéis vizinhos.

Zona destacada a azul: Nesta zona é destacada informação relativa ao espectrómetro e ao *software* em utilização. É mostrado o tipo de detetor (e o seu número de pixéis) e são mostradas as versões do DLL e do FPGA. A Figura 2.17 mostra a referida região da interface com os campos onde esta informação é mostrada.

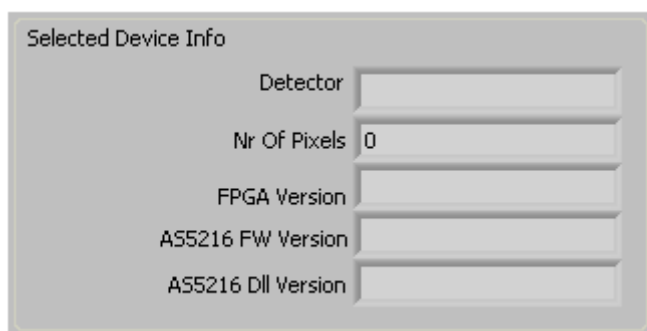


Figura 2.17 - Região destacada a azul da interface do programa “Adquirir espectros” onde se pode observar diversos campos com informação sobre o *software* e o espectrómetro utilizado.

Zona destacada a verde: A verde está destacada uma região (Figura 2.18) que contém diversos botões de interação com o utilizador.

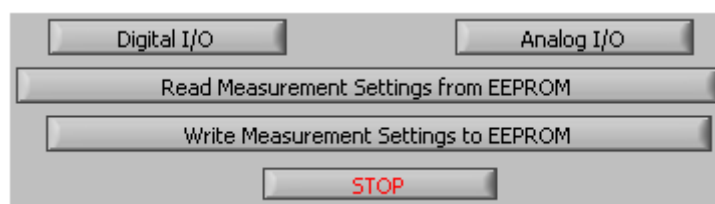


Figura 2.18 – Região destacada a verde da interface do programa “Adquirir espectros” e onde se encontram os botões “Digital I/O”, “Analog I/O”, “Read Measurement Settings from EEPROM” e “Write Measurement Settings to EEPROM”.

Segue-se uma descrição da funcionalidade de cada um destes botões.

- “Digital IO”: Abre uma janela de configuração dos pinos digitais de entrada e saída.
- “Analog IO”: Abre uma janela de configuração dos pinos analógicos de entrada e saída.

- “*Read Measurement Settings from EEPROM*”: Lê a configuração do espectrómetro (*Measurement Parameters*) e copia-a para os respetivos campos do programa.
- “*Write Measurement Settings from EEPROM*”: Define no espectrómetro a configuração de medição (*Measurement Parameters*) especificada nesse momento nos diversos campos no programa.
- “*STOP*”: Interrompe qualquer medição corrente e termina o programa.

Zona destacada a amarelo: Esta zona diz respeito à medição por parte do espectrómetro. Na Figura 2.19 pode-se observar esta região seguindo-se uma descrição dos parâmetros nesta assinalados.

The screenshot shows a software interface titled "Measure". At the top, there is a label "Nr Of Scans" followed by a text input field containing the value "0" (labeled with a red "a") and a note "(-1 = infinite)". Below this are two buttons: "Start Measurement" (labeled with a red "b") and "Stop Measurement" (labeled with a red "c"). Underneath the buttons is a yellow highlighted rectangular area (labeled with a red "d") which is currently empty. At the bottom of the interface, there is a section labeled with a red "(e)" containing five rows of labels and input fields: "Time Since Start" with a value of "0" and a unit "s"; "Nr Of Scans" with a value of "0"; "Nr Of Failures" with a value of "0"; "Avg Time /Scan" with a value of "0" and a unit "ms"; and "Last scan in" with a value of "0" and a unit "ms".

Figura 2.19 - Região destacada a amarelo da interface do programa “Adquirir espectros” e onde se encontram os campos relativos à medição por parte do espectrómetro.

Segue-se uma descrição dos campos apresentados nesta região, tal como assinalados na Figura 2.19.

- (a) “*Nr of scans*”: Este campo permite inserir o número de scans a realizar sequencialmente, após o início de uma medição. Após cada medição o programa verifica se o número de medições efetuadas já é igual ao número de medições a realizar, desta forma, se for pretendido adquirir continuamente até ordem de interrupção basta inserir “-1” neste campo, valor que nunca será atingido.
- (b) “*Start Measurement*”: Botão que dá ordem ao espectrómetro para iniciar uma medição.
- (c) “*Stop Measurement*”: Botão que dá ordem ao espectrómetro para cessar a medição corrente e não realizar mais nenhuma até novo pedido de medição.
- (d) Neste campo é possível observar o estado da medição.

- (e) Nesta zona observam-se ainda outros parâmetros relativos às medições, por ordem: tempo desde o início das medições, número de scans efetuados, número de scans falhados, tempo médio por scan, tempo desde o último scan.

Zona destacada a roxo: Esta é a região de visualização do último espectro recebido, sendo possível a formatação da apresentação do espectro através de um painel de instrumentos que se encontra adjacente a esta região.

Zonas destacadas a laranja: Nesta região encontra-se o botão “Gravar em Ficheiro”. Este permite gravar na memória do computador um ficheiro *ASCII* com os pares *comprimento de onda – intensidade relativa* para cada pixel, ou seja, gravar o espectro adquirido. Nesta região observa-se ainda um painel que permite a inserção dos diversos parâmetros da descarga. A inserção da hora de início da descarga permite a visualização do tempo de deposição já decorrido. É ainda possível escrever um cabeçalho com a informação desejada e, ao gravar-se um espectro, toda informação referida nesta região destacada a laranja é inserida nesse cabeçalho. Na Figura 2.20 apresenta-se um exemplo de um ficheiro produzido desta forma com destaque na zona do cabeçalho.

```
-----
sistema de deposição de filmes finos em pós compactados.
Cefitec
-----
Início da deposição
Data: 06-06-2012
Hora: 11:20:39
-----
Salvo a
Data: 06-06-2012
Hora: 11:47:39
Tempo de deposição / min      27
-----
Ref.da amostra                ---
Pressão de limpeza / mbar     4.1 E-5
Pressão de trabalho / mbar    2.1 E-3
Alvo                          Ca0.6.Hg0.4.MnO3]
Substrato                     Fused sílica
OBS:                          Estável
Operador                      Ana Rovisco e Jorge Martins
Potência Forward / w          50
Potência Load / w             40
Potência Normal / w           25
Impedância / ohm              100
Impedância / KHz              600
-----
Temperatura / °C              71.2
Tempo de integração / ms      60
Aquisições por mostragem      10
-----
Comp. de onda/nm              Contagens
-----
1,7658E+2      2,5957E+2
1,7693E+2      2,5590E+2
1,7727E+2      2,7493E+2
```

Figura 2.20 - Exemplo de um ficheiro produzido com o programa *Adquirir Espectros*, com especial destaque do cabeçalho neste ficheiro.

Na secção que se segue é feita uma breve descrição do funcionamento do programa *Adquirir Espectros* apresentando-se, de seguida, o diagrama de blocos correspondente. Nestes diagramas a apresentação de um dos botões anteriormente descritos significa a ação de um destes ser premido. Na designação de ações são referidos os sub-VI's utilizados.

O programa *Adquirir Espectros* é representado em dois diagramas de blocos. O 1º apresentado corresponde ao programa completo *Adquirir Espectros*, enquanto o 2º corresponde ao bloco *Medição* presente no 1º diagrama.

É importante referir uma variável deste programa denominada de “*flag*”. Esta variável controla o estado de medição em que se encontra o espectrómetro, sendo referenciada diversas vezes na descrição do funcionamento deste programa. Existem ainda outras variáveis internas utilizadas na execução do programa, mas a sua explicação não é relevante para a descrição do funcionamento deste programa.

Descrição do programa:

Com o início do programa é corrido o sub-VI “Init.Vi” que abre a comunicação com o espectrómetro. Segue-se a leitura das versões de *software* do microcontrolador, DLL e FPGA, o *número* de pixéis do espectrómetro, a configuração de medição e o comprimento de onda atribuído a cada pixel.

O programa corre em ciclos com tempo de espera de 2 ms. A qualquer instante a pressão do botão “*STOP*” interrompe qualquer medição em execução e termina o programa.

A cada ciclo é verificado se foi dado o pedido de medição (botão “*Start Measurement*”) ou se uma medição se encontra a decorrer (se a “*flag*” se encontra em qualquer estado que não o estado “*Wait*”). Caso nenhuma medição esteja a decorrer é verificado se algum dos botões “*Digital I/O*”, “*Analog I/O*”, “*Read Measurement Settings from EEPROM*”, “*Write Measurement Settings to EEPROM*” ou “*STOP*” foi premido e, se for o caso, é executada a ação correspondente. Caso uma medição esteja em curso o bloco *Realizar Medição* verifica o estado da “*flag*”. Se o estado desta é “*Wait*” então o espectrómetro é preparado para medição e inicia-se a realização desta e a “*flag*” passa ao estado “*Start Measurement*”. No caso em que a “*flag*” está neste estado, é verificado se a medição já está concluída, passando a “*flag*” para “*Measuring*” caso não esteja e para “*Measurement Finished*” caso esteja. Quando a “*flag*” está em “*Measuring*” volta para “*Start Measurement*” voltando então a verificar se a medição está terminada. Quando a medição está terminada são lidas as intensidades correspondentes aos comprimentos de onda e é mostrado no ecrã o espectro correspondente. Se o número de medições efetuadas ainda não atingiu o número pretendido a “*flag*” volta ao estado “*Start Measurement*”, caso contrário passa a “*Stop Measurement*”. Neste último estado as medições são interrompidas e a “*flag*” passa ao estado “*Wait*”.

A Figura 2.21 apresenta o diagrama de blocos do programa principal. A Figura 2.22 apresenta o diagrama de blocos correspondente ao bloco *Medição* presente no diagrama de blocos do programa principal.

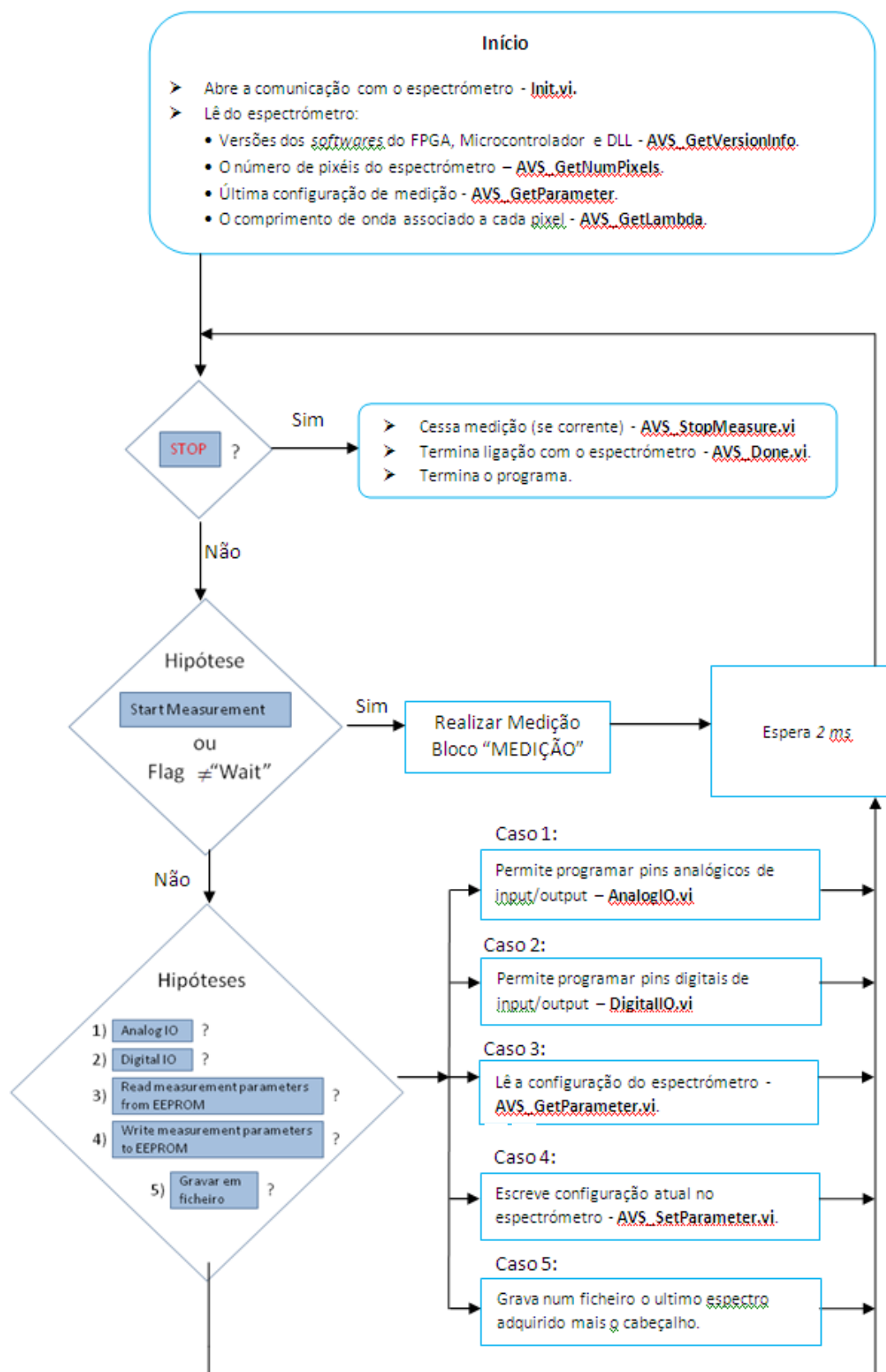


Figura 2.21 – Diagrama de blocos do programa principal *Adquirir Espectros*.

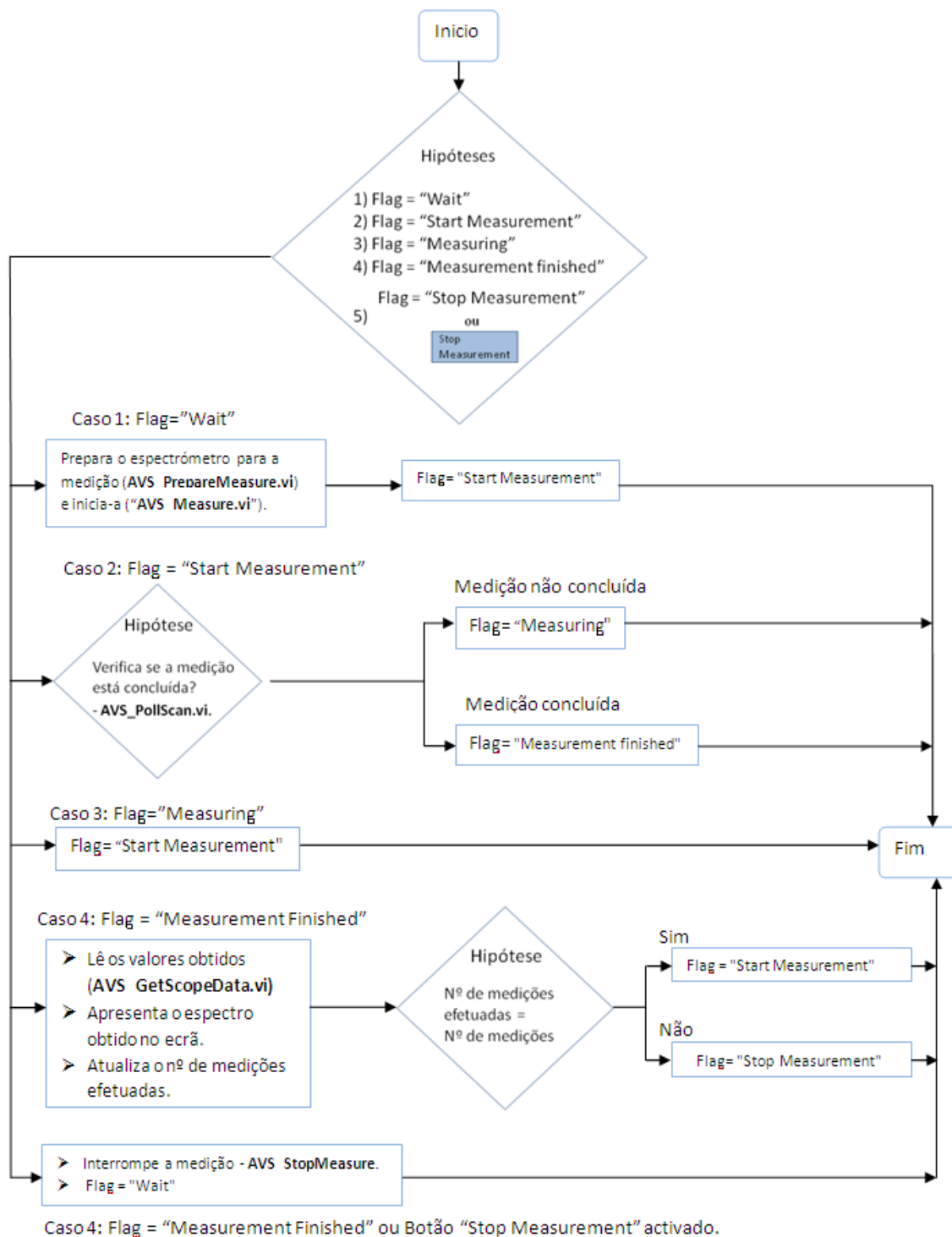


Figura 2.22 – Diagrama de blocos correspondentes ao bloco *Medição*, presente no diagrama de blocos do programa principal.

Condições de aquisição dos espectros:

O tempo de integração utilizado foi de 60ms. Este valor foi escolhido para se ter uma intensidade no pico mais forte de cerca de 15.000 contagens, sendo desta forma abaixo do valor de saturação (16.383 contagens). A média de espectros adquiridos por cada envio para PC foi quase sempre de 10, tendo-se em alguns casos de plasmas mais instáveis usado valores bastante superiores como de 50 espectros por medição. Foi utilizada a correção dinâmica de corrente de escuro, sem contribuição de histórico desta corrente. Usou-se ainda um “*smoothing*” de 37 pixels. Não foi usada detecção de saturação e não foram usados “*triggers*” externos (o pedido de medição foi efetuado pelo utilizador). O número de medições a efetuar foi mantido a “-1” para se adquirir espectros continuamente.

3. Dados experimentais

Foram depositados diversos tipos de compostos neste trabalho: $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ e $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ com x a tomar os valores de 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4. Foram também realizadas deposições de CaMnO_3 , correspondendo a qualquer um dos tipos de compostos antes referidos, com $x = 0$.

Denominou-se por uma “série de deposições” a um conjunto de deposições de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ou $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ em que x toma os valores anteriormente referidos. Nem sempre estas deposições foram realizadas sequencialmente e, mesmo no caso em que foram, não existe nenhuma relação em particular entre as deposições de uma “série” que não exista com as deposições de outra série, pois todas são realizadas com compostos provenientes da mesma síntese. No entanto, na análise de resultados, a separação destas por séries ajuda por uma questão de facilidade de referência a uma determinada deposição. É ainda de notar que as deposições de CaMnO_3 foram realizadas aquando das deposições de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ e desta forma, são representadas nos gráficos correspondentes a estas séries.

Foram realizadas 3 séries de deposições de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ e 3 séries de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$, em substratos de quartzo.

Ao longo destas deposições foram adquiridos diversos espectros de emissão ótica produzindo-se, desta forma, uma grande quantidade de resultados.

A análise dos espectros obtidos foi realizada com recurso ao *software Spectrum Analyser 1.7* (Navrátil, 2006). Este *software* permite a visualização dos espectros obtidos, bem como a identificação dos elementos responsáveis pelas linhas espetrais presentes. A Figura 3.1 mostra um espectro ótico de emissão típico obtido nestas descargas.

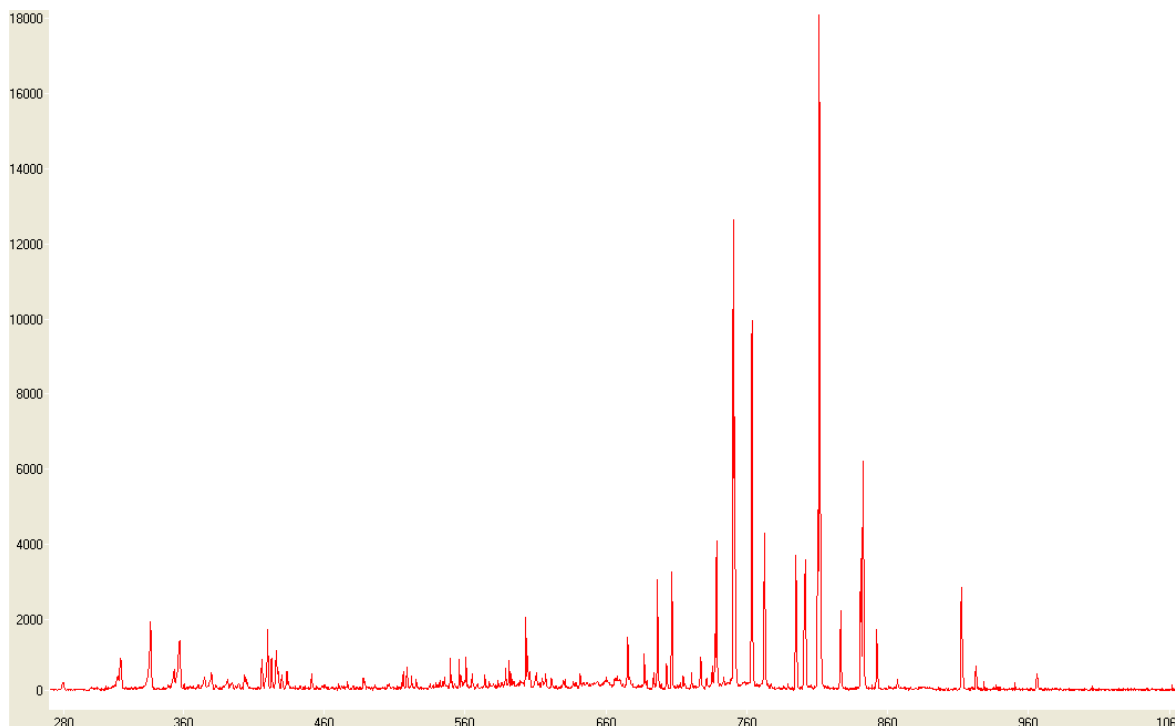


Figura 3.1 – Espectro óptico de emissão, número de contagens em função do comprimento de onda em nm, tipicamente obtido numa deposição dos compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ou $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ por pulverização catódica RF no sistema implementado no LPA.

Tendo em conta os elementos do material que compõe o alvo catódico utilizado na deposição, foi assumido que na atmosfera de descarga seja possível a existência de diversos compostos, apresentados na Tabela 3.1, onde “A” pode ser uma das terras raras hólmio (Ho) ou samário (Sm).

Tabela 3.1 – Possíveis compostos existentes no plasma nas deposições efetuadas.

Compostos possivelmente existentes no plasma						
Ca	Mn	A	Ar	CaO	CaCO_3	CO_2
Ho_2O_3	MnO	MnO_2	Mn_2O_3	CaMnO_3	CaAMnO_3	AMnO_3

A identificação dos elementos pelas linhas atômicas neste *software* é realizada com recurso a uma base de dados que acompanha o *software* e que foi adaptada da base de dados do NIST (National Institute of Standards and Technology). Nesta base de dados não constam, no entanto, o hólmio, o samário e as moléculas possivelmente existentes na atmosfera da descarga.

Da base de dados do NIST foram obtidos os ficheiros que compreendem os conjuntos de linhas de emissão do hólmio e samário. A formatação destes ficheiros, de forma a corresponder aos requisitos de formatação da base de dados do *Spectrum Analyser*, foi realizada com recurso a uma rotina implementada em *Mathematica 7.0.1.0* (Anexo 1). Quanto

às moléculas possivelmente existentes na descarga, não foi encontrada na literatura informação quanto aos seus espectros óticos de emissão, que pudessem ser úteis na identificação destas linhas.

Uma análise preliminar com o *Spectrum Analyser* permitiu observar que o pico de maior intensidade, em qualquer uma das deposições, corresponde à transição energética de Ar^+ do nível de energia 13,08eV para 11,55eV, emitindo radiação de 811,53nm. A Tabela 3.2 apresenta os principais parâmetros desta transição. Este pico foi definido como o pico de normalização para os espectros obtidos.

Tabela 3.2 – Principais parâmetros para a transição de 13.08eV para 11.55eV no árgon.

Configuração do estado inicial	$3s^2.3p^5(2P_{3/2}^o)4p$
Configuração do estado final	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^o)4s$
Energia do estado inicial (eV)	13,08
Energia do estado final (eV)	11,55
Termo inicial	$^2[5/2]$
Termo final	$^2[3/2]^o$

Na Figura 3.2 apresenta-se um espectro de emissão obtido onde estão identificados diversos picos como correspondendo a transições energéticas de Ar^+ e Ar^{2+} . Esta figura permite também perceber que a grande parte dos picos nos espectros obtidos é devido à presença de árgon.

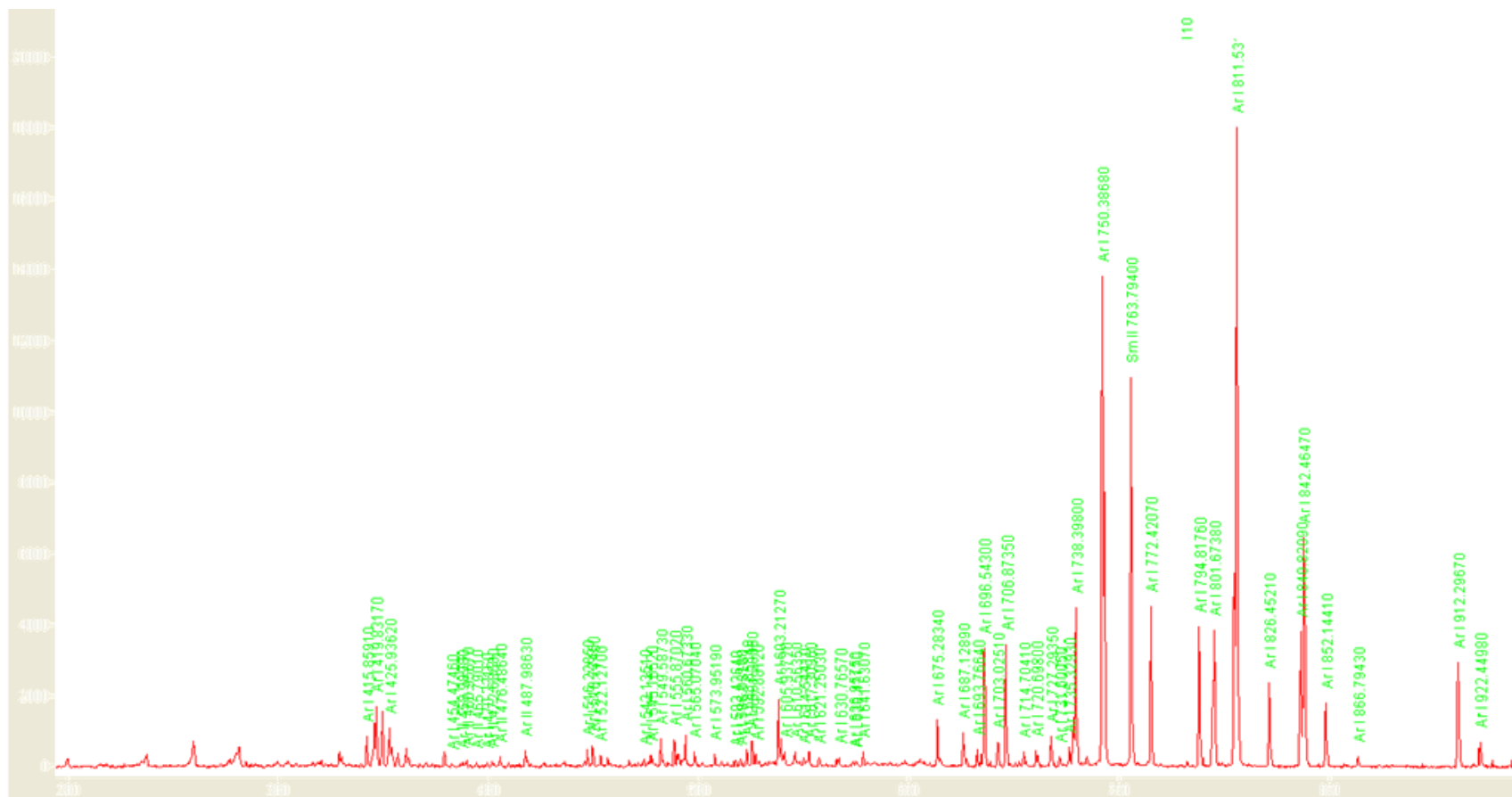


Figura 3.2 – Espectro ótico de emissão, número de contagens em função do comprimento de onda em nm, com identificação de diversos picos de argon no Spectrum Analyser.

As diversas espécies atômicas possivelmente existentes na descarga, que não o árgon, apresentam um padrão de picos ao longo do espectro. Como esses padrões não coincidem com os padrões de picos observados, confirma-se que não há a presença de espécies atômicas no plasma, nomeadamente de hólmio e de samário. Foi ainda possível observar que nas deposições de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ e $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ os espectros são semelhantes, o que confirma a não presença, ou uma presença abaixo da sensibilidade do espectrómetro para o Hólmio ou o samário na descarga.

A dificuldade de análise nestas condições, bem como a necessidade de normalização dos espectros, levou à criação de uma rotina para tratamento dos ficheiros espetrais produzidos.

Desta forma, criou-se em ambiente de programação *Mathematica* uma rotina para modificação dos ficheiros produzidos. Esta rotina importa um conjunto de ficheiros e para cada um normaliza a intensidade de todo o espetro em relação ao pico de normalização. Realiza ainda uma média das intensidades na gama entre 180 e 300nm (região sem picos do espetro) e subtrai este valor a todo o espetro para, desta forma, remover o sinal de fundo. De seguida, a rotina exporta os ficheiros já com as correções efetuadas. A rotina referida pode-se observar no Anexo 2.

Após esta correção aos espectros estes foram comparados no *Spectrum Analyser*. Esta comparação permitiu observar que, na região de baixos comprimentos de onda (277 a 454 nm), existem algumas diferenças significativas nas intensidades dos picos entre as diversas deposições, sendo estes os picos não identificados na Figura 3.2. Nesta zona foram escolhidos para analisar quantitativamente 13 picos, onde se notaram alterações significativas na comparação dos diversos espectros analisados. Alguns destes eram identificáveis como árgon mas, como se observaram alterações nas suas intensidades mais significativas que para os restantes picos de árgon, foram ainda assim escolhidos para análise.

A Figura 3.3 apresenta uma ampliação de um dos espectros nesta região, destacando os picos escolhidos para uma análise detalhada.

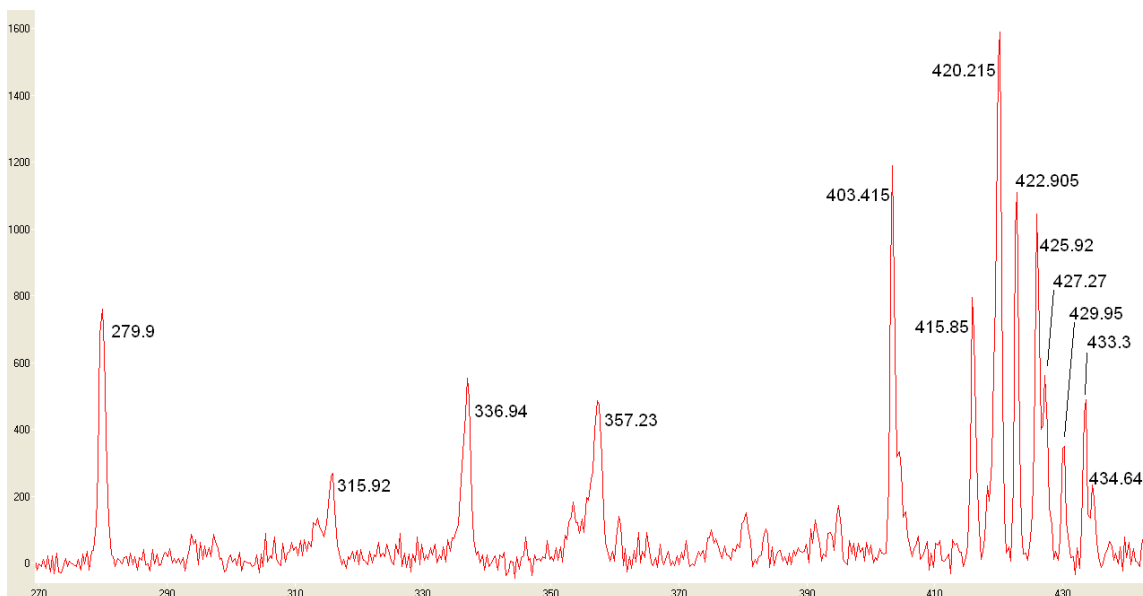


Figura 3.3 – Ampliação de um espectro ótico de emissão, número de contagens em função do comprimento de onda em nm, na gama de 270 a 440nm, com diversos picos identificados, escolhidos para uma análise quantitativa.

Para realização desta análise quantitativa foi implementada uma rotina em *Mathematica*. Esta rotina faz a leitura de todos os espectros adquiridos (e já normalizados) e agrupa-os pelos respetivos tempos de deposição, composição a depositar e série de deposições. Assim é possível observar a evolução temporal da intensidade relativa de um pico durante uma deposição. É também possível observar a intensidade relativa de um pico em função da composição do composto e da série de deposição. Para este efeito é tido em conta para cada deposição uma média de um conjunto de intensidades ao longo do tempo de deposição, descartando intensidades que se apresentem muito fora de um comportamento constante. A seleção destas intensidades foi realizada individualmente em cada deposição tendo-se observado que, normalmente, apenas os primeiros pontos são pouco representativos para a intensidade relativa de um pico numa deposição, o que pode ser explicado pela relativa instabilidade do plasma no início das deposições. Na Figura 3.4 encontra-se a intensidade relativa do pico de 422,905nm ao longo do tempo de deposição para as 3 deposições de $\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$ e de $\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$, sendo observável a estabilização das intensidades com o decorrer do tempo de deposição.

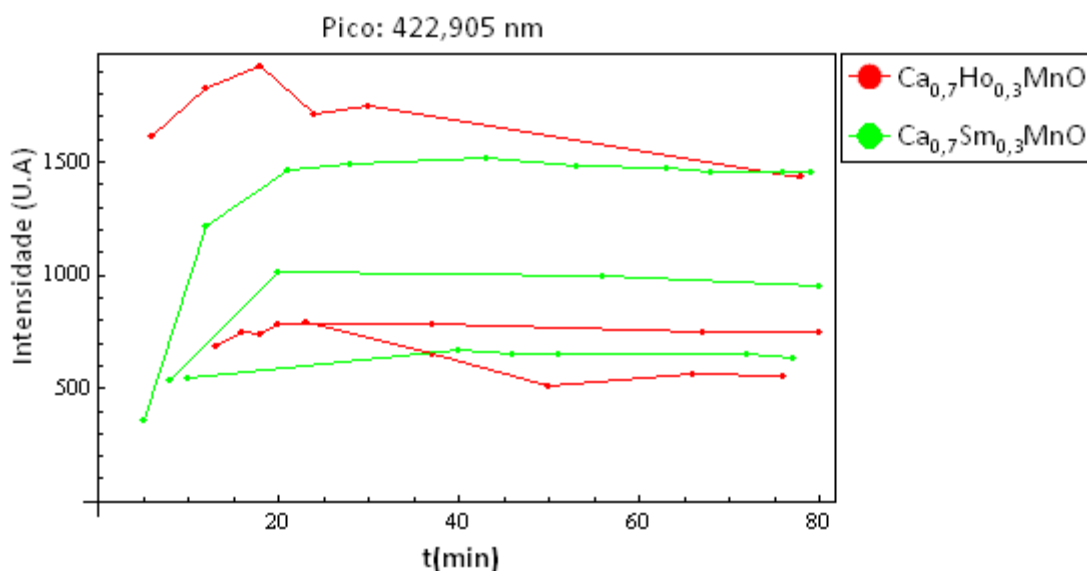


Figura 3.4 – Intensidade do pico de 422,905 nm ao longo do tempo de deposição para diversas deposições de $\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Começou-se por traçar, para cada pico, a evolução da sua intensidade com o aumento da percentagem de substituição de cálcio por hólmio ou samário, para cada série. Observou-se que existem grupos de picos que têm o mesmo comportamento para cada deposição. Na Figura 3.5 apresenta-se, para os picos de 279,9nm e 403,415nm, as intensidades relativas para as diversas deposições realizadas. Observa-se, nesta figura, que para estes dois picos as intensidades relativas comportam-se de maneira semelhante em cada deposição.

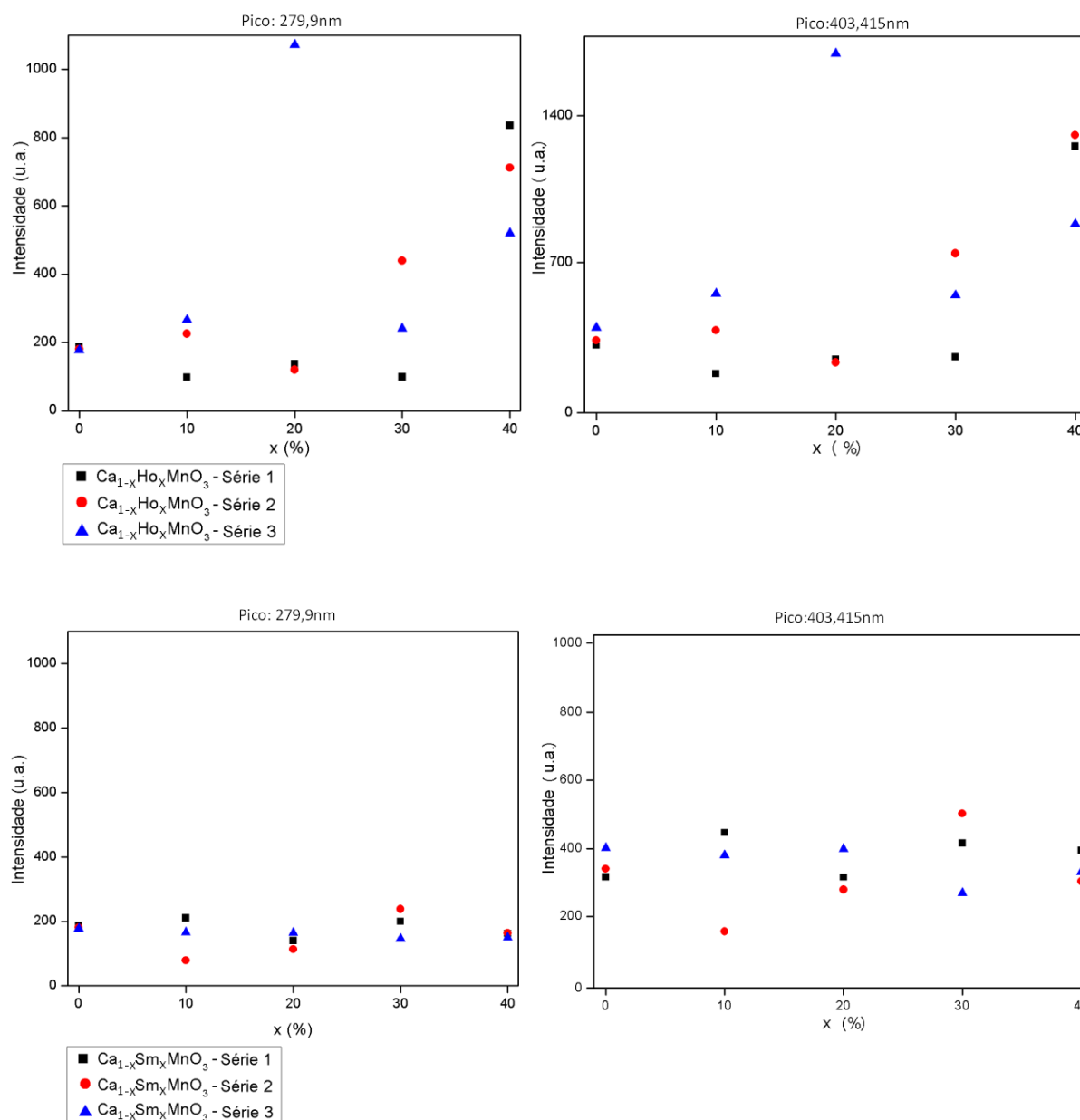


Figura 3.5 – Intensidades relativas para os picos de 279,9nm e 403,415nm para todas as deposições realizadas.

Após a comparação de todos os gráficos obtidos para os picos em análise, estes foram agrupados tal como se pode observar na Figura 3.6.

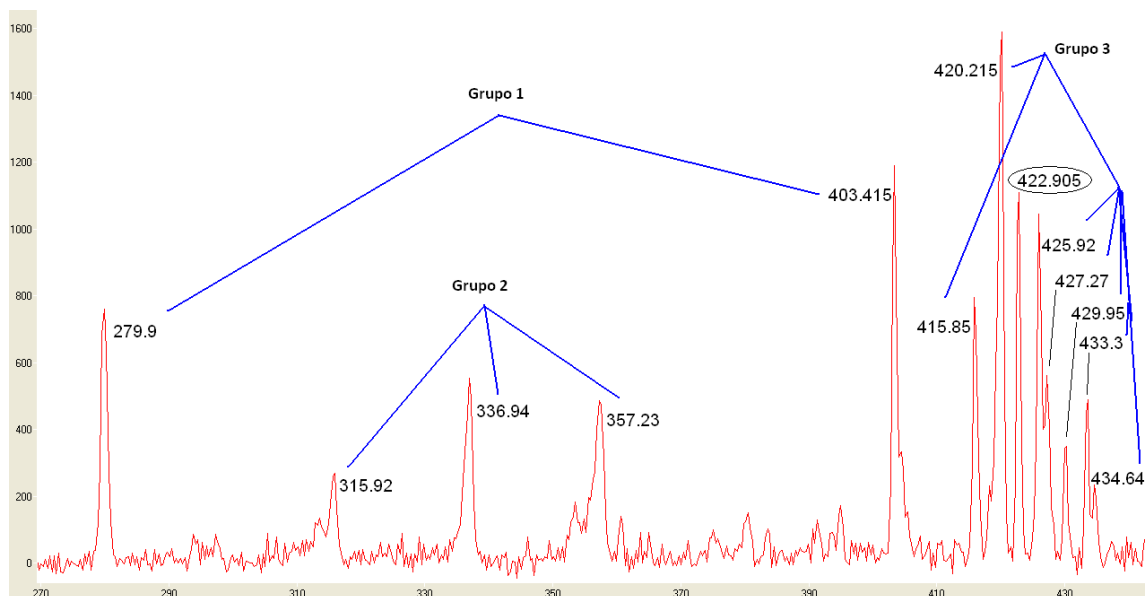


Figura 3.6 – Ampliação de um espectro óptico de emissão, número de contagens em função do comprimento de onda em nm, na gama de 270 a 440nm, mostrando o agrupamento dos picos analisados que demonstraram comportamentos semelhantes.

Dado o similar comportamento dos picos de cada grupo de picos, apresenta-se aqui apenas a análise a um pico por grupo, tendo no entanto sido analisados cada um deles. Os picos escolhidos para representação do grupo são:

- 279.9nm para o grupo 1;
- 315.92nm para o grupo 2;
- 420.215nm para o grupo 3;
- 422.905nm, pico a qual não foi associado nenhum outro.

A Figura 3.7 apresenta a evolução da intensidade relativa do pico de 279.9nm, do grupo 1, com o aumento da percentagem de substituição de cálcio por terras raras, para as diversas séries.

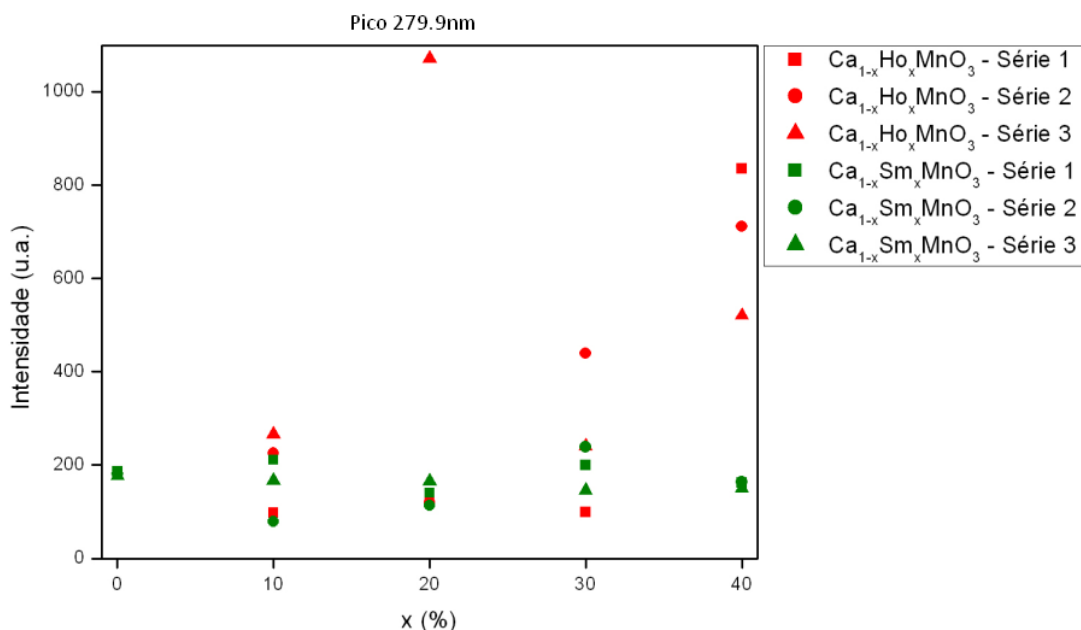


Figura 3.7 - Intensidade relativa do pico de 279.9nm em função da percentagem de substituição de cálcio por hólmio e samário, para as diversas séries de deposições.

Esta figura permite observar que este pico, para as deposições cuja terra rara utilizada é o samário, possui uma intensidade relativa que se pode considerar constante. Já para as deposições com substituição do cálcio por hólmio observa-se um crescimento gradual da intensidade relativa.

Na 3ª série de deposições deste tipo de composto, para $x = 0,2$ observa-se um ponto discrepante, muito superior aos outros. A análise da intensidade relativa deste pico ao longo da deposição (Figura 3.8) permitiu observar que foram adquiridos poucos espectros e que o plasma estava instável, sendo então este um ponto pouco representativo. Para as séries 2 e 3, nas deposições deste mesmo composto, observa-se uma intensidade estável ao longo da deposição.

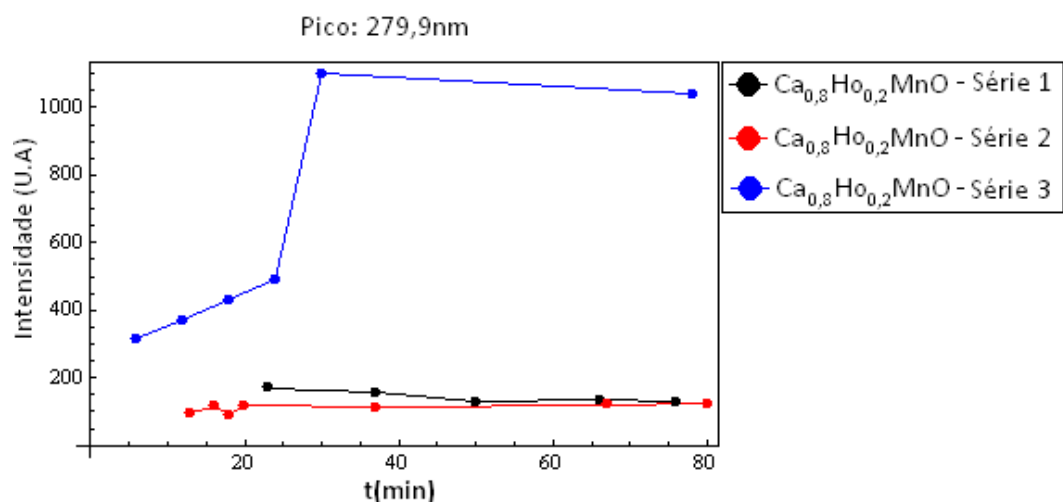


Figura 3.8 – Intensidade do pico de 279,9nm ao longo das deposições de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ das séries 1, 2 e 3.

Do grupo 2 é apresentada a análise ao pico de 315.92nm. A Figura 3.9 apresenta a evolução da intensidade relativa deste pico com o aumento da percentagem de substituição de cálcio por samário, para as diversas séries.

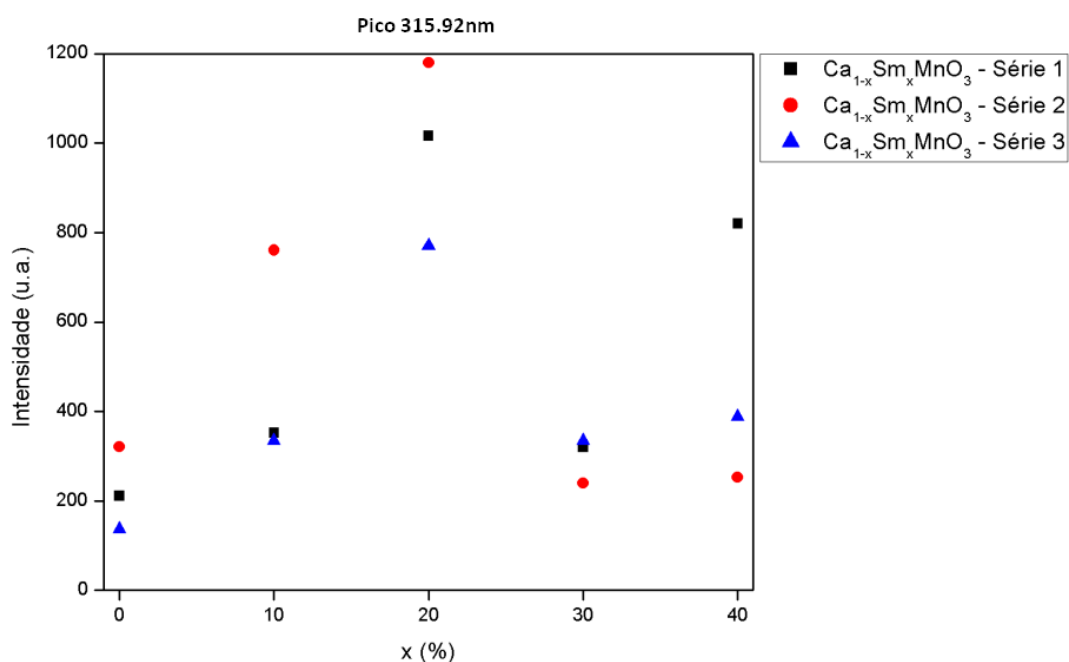


Figura 3.9 - Intensidade relativa do pico de 315.92nm em função da percentagem de substituição de cálcio por samário, para as diversas séries.

Na série 2, para $x = 0,1$, e na série 1 para $x = 0,4$, observam-se intensidades discrepantes. Excluindo estes dois pontos, observa-se nesta figura que existe uma relação da intensidade deste pico com a concentração de samário, atingindo este um máximo para 20% de substituição de cálcio por samário e tomando valores bastante mais baixos para as restantes composições.

O ponto correspondente a $x = 0,1$ na série 2, corresponde a uma única aquisição, feita no início da deposição, tal como se observa na Figura 3.10.

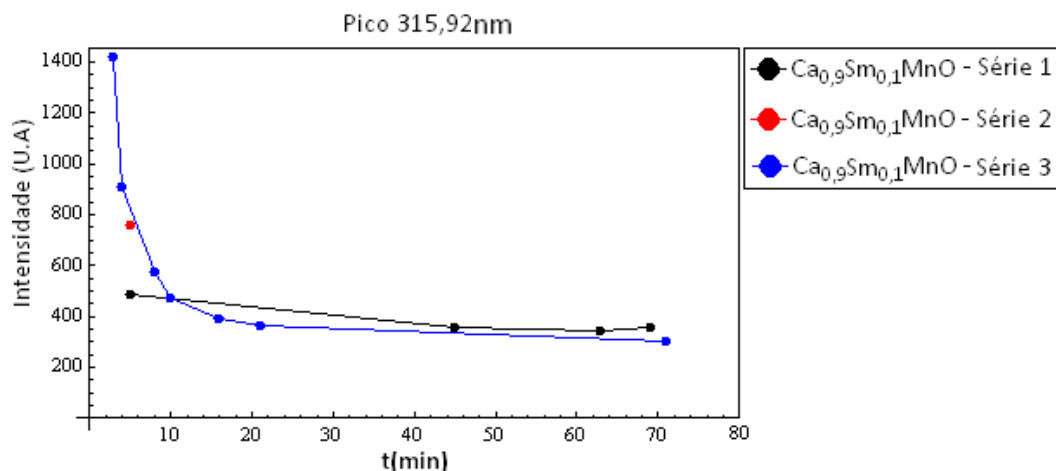


Figura 3.10 - Intensidade do pico de 315,92nm ao longo das deposições de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ das séries 1, 2 e 3.

Para $x = 0,4$, na série 1, foram adquiridos apenas dois espectros, sendo que um destes foi no início da deposição, tal como se observa na Figura 3.11.

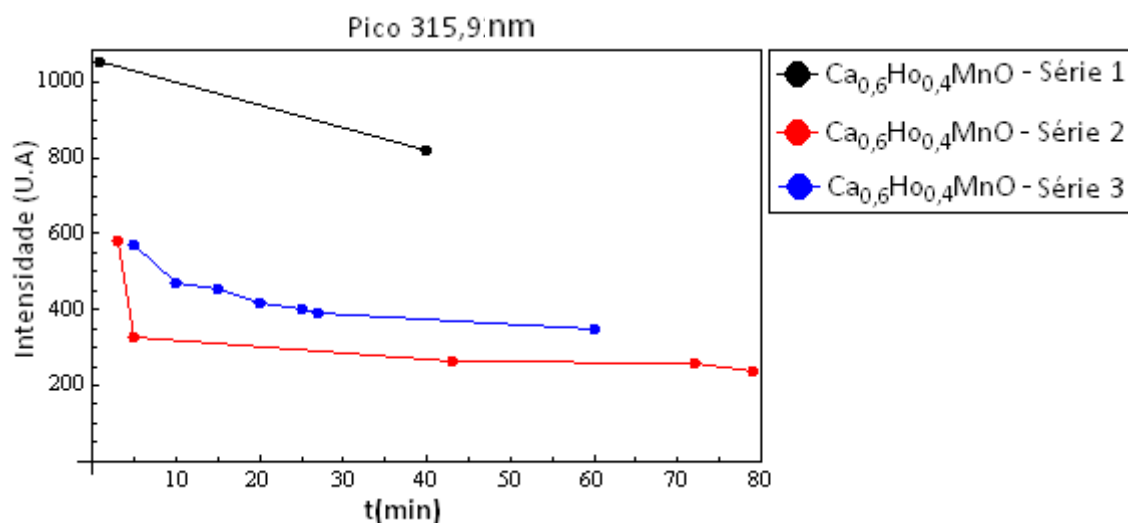


Figura 3.11 - Intensidade do pico de 315,92nm ao longo das deposições de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ das séries 1, 2 e 3.

Desta forma, estes dois pontos, correspondentes às Figura 3.10 e Figura 3.11, podem ser considerados pouco representativos, justificando a sua exclusão da análise efetuada à Figura 3.9.

Ainda para o pico de 315,92nm observa-se, na Figura 3.12, a evolução da intensidade relativa deste com o aumento da percentagem de substituição de cálcio por hólmio para as diversas séries.

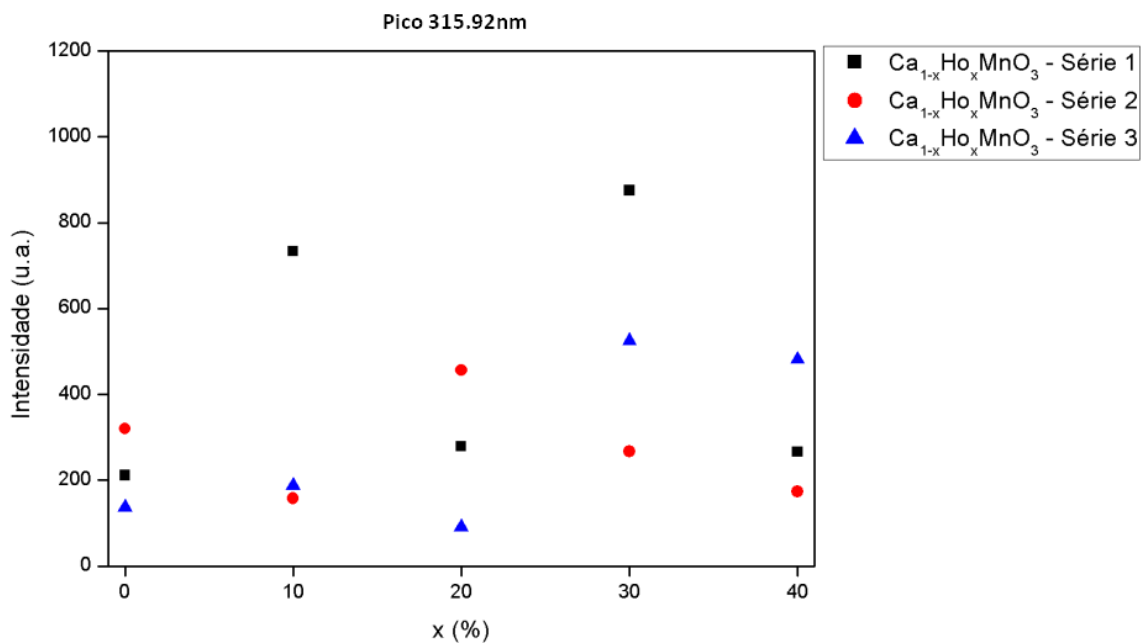


Figura 3.12 - Intensidade relativa do pico de 315.92nm em função da percentagem de substituição de cálcio por hólmio, para as diversas séries.

Esta figura não permite associar um comportamento determinado deste pico com a concentração de hólmio. No entanto, também não é conclusivo que este pico não dependa deste elemento.

Para análise dos picos do grupo 3 foi analisado o pico de 420.215nm. A Figura 3.13 apresenta a intensidade relativa deste pico com o aumento da percentagem de substituição de cálcio por hólmio e por samário, para as diversas séries.

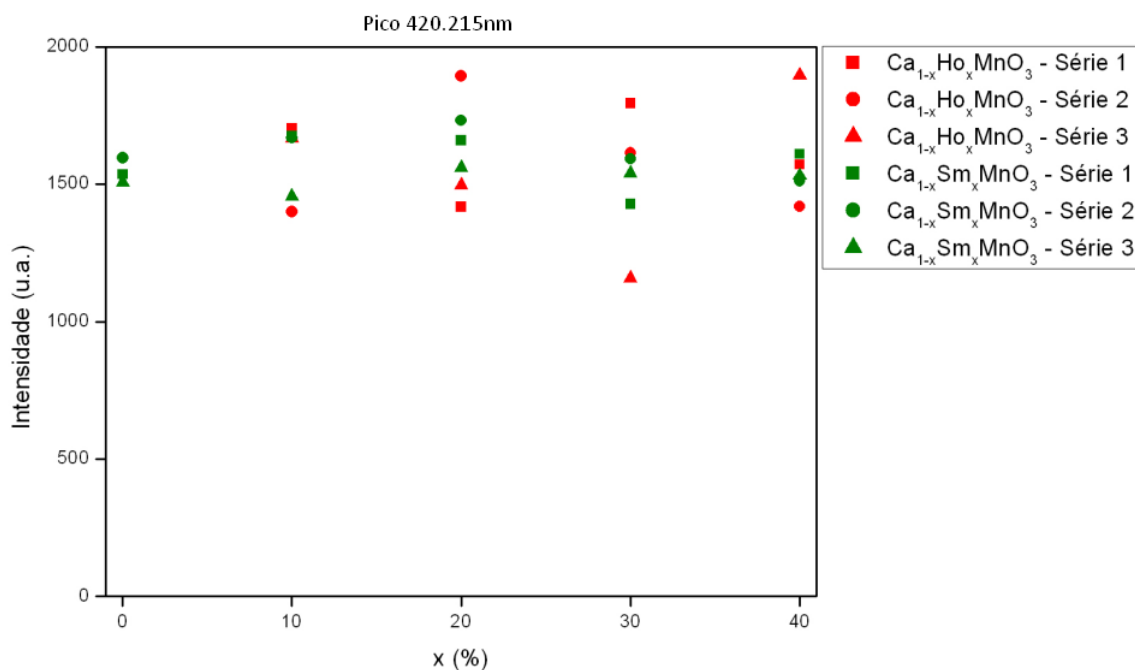


Figura 3.13 - Intensidade relativa do pico de 420.215nm em função da percentagem de substituição de cálcio por terras raras, para as diversas séries.

Parte dos picos deste grupo eram identificados, pelo *Spectrum Analyser*, como provenientes de árgon. Após observação da Figura 3.13 conclui-se que a intensidade deste pico não depende da concentração de terras-raras, pois para todas as concentrações as intensidades são relativamente semelhantes. Conclui-se que muito provavelmente este grupo de picos seja proveniente de árgon.

A Figura 3.14 apresenta a intensidade relativa do pico de 422.905nm, com o aumento da percentagem de substituição de cálcio por terras-raras, para as diversas séries.

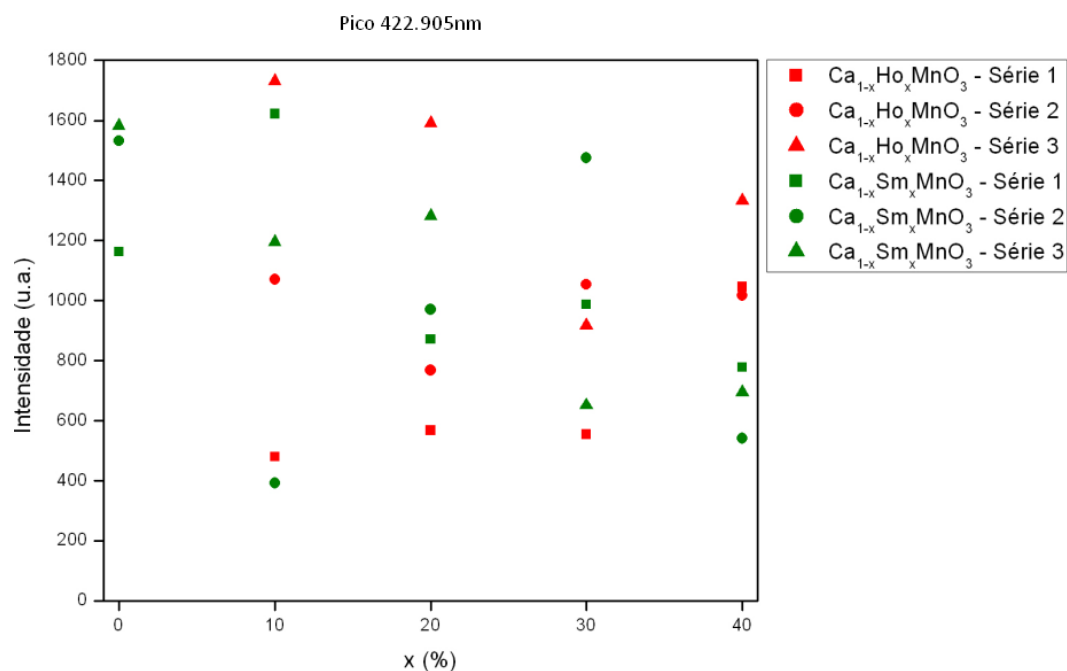


Figura 3.14 - Intensidade relativa do pico de 422.905nm em função da percentagem de substituição de cálcio por terras raras, para as diversas séries.

A intensidade relativa deste pico não apresenta qualquer comportamento que permita estabelecer uma relação sobre influência das terras raras na descarga.

Por fim, foi também analisado um pico conhecido de árgon para certificar se os resultados obtidos pela técnica implementada são fiáveis. A Figura 3.15 apresenta a evolução da intensidade relativa do pico de árgon de 738.58nm, com o aumento da percentagem de substituição de cálcio por terras-raras, para as diversas séries.

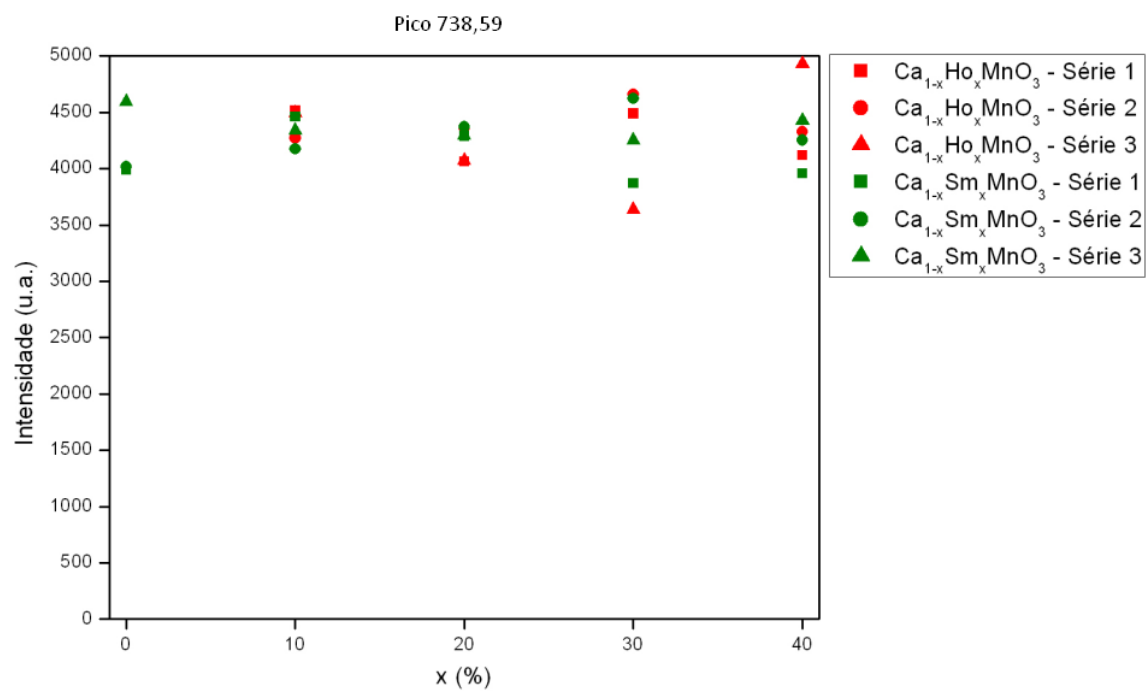


Figura 3.15 - Intensidade relativa do pico de 738.58nm em função da percentagem de substituição de cálcio por terras raras, para as diversas séries.

Como esperado, a intensidade relativa deste pico é constante com as composições estudadas.

4. Conclusão

Neste trabalho foi implementado com sucesso um sistema de espectroscopia ótica de emissão, como método de diagnóstico e caracterização da descarga, num sistema de deposição de filmes. Este sistema foi utilizado para o estudo de descargas RF em atmosfera de árgon com alvos catódicos de pós compactados. O carácter inovador deste trabalho prende-se ao facto da utilização desta técnica na deposição de filmes por alvos de pós compactados ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ e $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$, $x = 0,1; 0,2, 0,3, 0,4$), não existindo assim referências para os espectros óticos de emissão obtidos nas deposições realizadas.

Após a implementação do sistema, aquisição dos dados e identificação dos picos de árgon nos espectros obtidos, foram analisados os restantes picos de forma a avaliar a evolução de indicadores da presença das outras possíveis espécies na descarga.

Relativamente às espécies atómicas e moleculares mais prováveis de se encontrarem na descarga, ver Tabela 3.1, não foram encontrados na literatura espectros óticos de emissão das moléculas em estudo nestas deposições, nem foram encontrados nos espectros obtidos padrões de picos correspondentes com os padrões das terras raras utilizadas.

Foram consultadas bases de dados de referência, bem como software de reconhecimento de picos *Spectrum Analyser* com ligação a bases de dados de espectros. Foi necessário o desenvolvimento de uma ferramenta em Mathematica para converter o formato dos dados disponíveis no NIST, para que pudessem ser utilizados pelo software de reconhecimento de picos.

Foi feito um estudo exaustivo da evolução dos picos não identificados com o incremento da percentagem da substituição de cálcio por hólmio ou de cálcio por samário, por forma a tentar relacionar a composição do alvo com as características do espectro.

Este estudo envolveu a criação de rotinas em Mathematica, para fazer a análise da evolução dos picos com a composição da amostra e os tempos de deposição. Esta análise permitiu detetar alguns comportamentos dos picos com o aumento da percentagem das terras raras nos alvos.

Foi também verificado experimentalmente que, para as condições das descargas utilizadas (descargas RF a potências baixas), a técnica não tem sensibilidade suficiente para se obterem resultados conclusivos. O que pode dever-se, principalmente ao cátodo utilizado ter sido especialmente desenvolvido com pequenas dimensões, dado o elevado preço das matérias-primas utilizadas na síntese dos óxidos utilizados como alvos catódicos. As dimensões reduzidas implicaram que as potências utilizadas fossem baixas havendo assim uma baixa intensidade luminosa, bem como um volume de plasma emissor de dimensões reduzidas.

Perspetivas futuras

Seria interessante a construção de um cátodo magnetrão, para deposições a partir de alvos de pós compactados, de maiores dimensões que o utilizado neste trabalho. Neste cátodo poder-se-ia aplicar potências mais elevadas que a potência aplicada neste trabalho, aumentando a intensidade luminosa e o volume do plasma emissor e, consequentemente, aumentando a sensibilidade da técnica de espectroscopia.

Seria ainda interessante a utilização do método de espectroscopia desenvolvido em estudos de plasmas de óxidos mais simples que os óxidos utilizados neste trabalho. Como exemplo poder-se-iam utilizar óxidos binários. Desta forma poderia ser mais fácil correlacionar os elementos constituintes dos alvos com os espectros óticos de emissão obtidos.

Bibliografia

Avantes - AVASOFT. 2006. AVASOFT for AvaSpec-USB1 and AvaSpec-USB2 version 7.0, USER'S MANUAL, December 2006, Avantes. 2006.

Avantes - AvaSpec. 2006. AvaSpec Operation Manual Version 2.1 (December 2006). 2006.

Avantes - DLL. 2007. AS-5216-DLL Interface Package for 32 bit Windows Applications Version 1.3.0.0 USER'S MANUAL. 2007.

D. Gahan, S. Daniels, C. Hayden, P. Scullin, D. O'Sullivan, Y. T. Pei and M. B. Hopkins. 2012. Ion energy distribution measurements in rf and pulsed dc plasma discharges. 2012, Vol. 21.

Eckestein, W., García-Rosales, C., J. Roth, and W.Ottenberger. 1993. *Sputtering Data*, Max Planck Institut Fur Plasma Physik. Academic Press. 1993.

Gnasser, H. 1999. Low Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces. 1999: Springer-Verlag Berlin. 1999.

K-MAC. 2012. Representação esquemática do espectrómetro UV-Vis da K-MAC. [Online] K-MAC, 2012. [Citação: 25 de Setembro de 2012.] <http://kmacever.en.ec21.com/Spectrometer--5585825.html>.

Lerner, J.M., Thevenon, A. 1988. *THE OPTICS OF SPECTROSCOPY - A TUTORIAL*. s.l. : Instruments SA, 1988.

Maissel, Leon. 1983. *Handbook of Thin Film Technology, Chapter 4 - Application of Sputtering to the Deposition of Films*. United States of America : McGraw-Hill, Inc., 1983.

Navrátil, Z., Trunec, D., Smíd, R., Lazar, L. 2006. A software for optical emission spectroscopy - problem formulation and application to plasma diagnostics. *Czechoslovak Journal of Physics* ,. 2006, Vol. 56p. B944.

Nunes, Yuri. 2011. Documentação da unidade curricular Tópicos de Engenharia Física - Física e Tecnologia de plasmas. 2011.

Ronchi, Gilson. 2012. *Tese de Doutorado - Estudos de Descargas de Plasma Contínuas*. Campinas : Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Física "Gleb Wataghin", 2012.

Rossnagel, Stephen. 2002. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Technologies - Chapter 8: Sputtering and Sputter Deposition*. s.l. : William Andrew Publishing/Noyes, 2002.

Sturrock, Peter A. 1994. *Plasma Physics: An Introduction to the Theory of Astrophysical, Geophysical & Laboratory Plasmas..* Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 1994.

Thornton, John A., Penfold, Alan S. 1978. *THIN FILM PROCESSES - Part II PHYSICAL METHODS OF FILM DEPOSITION - II-2 Cylindrical Magnetron Sputtering.* San Diego, California : ACADEMIC PRESS LIMITED, 1978.

UNIS. 2012. [Online] UNIS, 2012. [Citação: 1 de Outubro de 2012.] http://fred.unis.no/AGF210s/Festa_2002/student_report_festa/Default.htm.

Vossen, J. L., Cuomo, J. J. 1978. *THIN FILM PROCESSES - Part II PHYSICAL METHODS OF FILM DEPOSITION - II-1 Glow Discharge Sputter Deposition.* San Diego, California : ACADEMIC PRESS LIMITED, 1978.

Wemans, André João Maurício Leitão do Valle. 2009. *Tese de Doutoramento - Descargas luminescentes anómalas com cátodo magnetron – Descargas reactivas.* Lisboa : Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2009.

Anexos

- Rotina “Importar e Corrigir Espectros” implementada em Mathematica.

```
ClearAll["Global`*"]
(*Definir pastas para leitura dos ficheiros*)
$Path={"D "};
NOF=7;(*Define o número de ficheiros a serem importados*)
Np=1;(*Número de picos, de maior intensidade, que são guardados numa tabela
com informações sobre estes*)
IM=18000;(*Define a intensidade do maior pico após normalização*)
Exportar=1;(*1: exportar, 0: não exportar*)
(*Inicialização de tabelas:*)
(*Conjunto de tabelas com os picos de cada ficheiro*)
S=Table[,{NOF}];
(*Tabela com as listas para cada ficheiro*)
DD=Table[,{NOF}];
(*Tabela com as listas normalizadas à intensidade do maior pico para cada
ficheiro*)
DDN=Table[,{NOF}];
(*Importar*)
(*É necessário alterar o código em cada linha (até à linha número NOF) para
importar o ficheiro conforme o seu tipo: trt (Se guardado pelo AvaSoft) ou txt
(Se guardado pelo LabVIEW)*)
For[ff=1,ff<=NOF,ff++,
  If[ff==1,
    a=Import["1.trt","Table","FieldSeparators"→";","NumberPoint"→",","];];
  If[ff==2,
    a=Import["2.trt","Table","FieldSeparators"→";","NumberPoint"→",","];];
  If[ff==3,
    a=Import["3.trt","Table","FieldSeparators"→";","NumberPoint"→",","];];
  If[ff==4,
    a=Import["4.trt","Table","FieldSeparators"→";","NumberPoint"→",","];];
  If[ff==5,
    a=Import["5.trt","Table","FieldSeparators"→";","NumberPoint"→",","];];
  If[ff==6,
    a=Import["6.txt","Table","NumberPoint"→",","];];
  If[ff==7,
    a=Import["7.trt","Table","FieldSeparators"→";","NumberPoint"→",","];];
  If[ff==8,
    a=Import["8.txt","Table"(*,"NumberPoint"→",",*);];];
  If[ff==9,
    a=Import["9.txt","Table"(*,"NumberPoint"→",",*);];];
  If[ff==10,
    a=Import["10.txt","Table"(*,"NumberPoint"→",",*);];];
  If[ff==11,
    a=Import["11.trt","Table","FieldSeparators"→";","NumberPoint"→",","];];
  If[ff==12,
    a=Import["12.txt","Table","NumberPoint"→",","];];
  TF=Dimensions[a][[1]];(*Número de linhas do ficheiro importando*)
  (*Obter o número de linhas a apagar do início ficheiro importado, sa, (linhas
  que não contém pares lambda-Intensidade)*)
  sa=1;
  While[
    Dimensions[a][[sa]][[1]]#2||!NumericQ[a][[sa,1]]||!NumericQ[a][[sa,2]],
    sa++
  ];
  (*Obter número de linhas a apagar do fim do ficheiro importado, sf, (linhas
  que, ou não contém pares lambda-Intensidade, ou que tenham 0 de intensidade
  por se encontrarem já fora da gama de deteção do espectrómetro) *)
  sf=0;
  ii=TF;
  While[
    Dimensions[a][[ii]][[1]]#2||!NumericQ[a][[sa,1]]||!NumericQ[a][[sa,2]]||a[[ii,
    2]]==0,sf++
    ii--];];
```

```

(*Número total de linhas com, efetivamente, pares lambda-Intensidade*)
T=TF-sa-sf+1;
(*Inicia tabelas e guarda os pares lambda-Intensidade bem como só lambda e só
Intensidade (as duas ultimas só porque me facilitam a programação) *)
da=Table[0,{T}]; (*lambda | Intensidade*)
xa=Table[0,{T}]; (*lambda*)
ya=Table[0,{T}]; (*Intensidade*)
For[ii=1,ii≤ T,ii++,
da[[ii]]=a[[sa+ii-1]];(*1ª iteração começa na linha sa (após salto
inicial)*)
xa[[ii]]=da[[ii,1]];
ya[[ii]]=da[[ii,2]];
];
(*Calcula uma média das intensidades para baixo comprimento de onda (até
300nm) de forma a corrigir um offset ou ruído*)
(*para ii=2861 a=1100nm*)
degrau=0;
For[ii=1,ii≤300,ii++,degrau=ya[[ii]]+degrau];
degrau=degrau/300;
For[ii=1,ii≤T,ii++,
ya[[ii]]=ya[[ii]]-degrau;
da[[ii,2]]=ya[[ii]]
];
(*Analisar Picos*)
Ma=Table[0,{i,1,Np},{j,1,5}];(*Tabela com os picos onde para cada pico têm o
índice(ii),c.o, intensidade, largura para esquerda, largura para a direita. *)
yaT=ya; (*Para se recuperar o ya*)
For[pp=1,pp≤Np,pp++,(*"For" para analisar Np picos*)
For[ii=1,ii≤T,ii++,(*Percorre todo o espectro e para o maior pico obtém ii,
lambda e intensidade*)
If[ ya[[ii]]>Ma[[pp,3]],Ma[[pp,3]]=ya[[ii]]
;Ma[[pp,2]]=xa[[ii]];Ma[[pp,1]]=ii ];
];
(*"Passos" para a direita: vai vendo se mais à direita do pico a intensidade
ainda está a descer*)
pd=0;
While[
ya[[ Ma[[pp,1]]+pd+1 ]]<ya[[ Ma[[pp,1]]+pd ]],pd++
]; Ma[[pp,5]]=pd;
(*"Passos" para a esquerda: vai vendo se mais à esquerda do pico a
intensidade ainda está a descer*)
pe=0;
While[
ya[[ Ma[[pp,1]]-pe-1]]<ya[[ Ma[[pp,1]]-pe]],pe++
]; Ma[[pp,4]]=pe;
(*Remove o pico "inteiro"(com "pe" pontos à esquerda e "pd" pontos à
direita) para que possa encontrar os próximos máximos*)
For[kk=-pe,kk≤pd,kk++,
ya[[Ma[[pp,1]]+kk]]=0;
];
S[[ff]]=Ma;
];(*Fecha For de analisar picos*)
(*Gravar para este "f" os espectros*)
DD[[ff]]=da;
DDN[[ff]]=da;
(*Faz a tabela normalizada à intensidade máxima "IM" (a intensidade do pico
maior será sempre 18 000 *)
For[ii=1,ii≤ T,ii++,
DDN[[ff,ii,1]]=da[[ii,1]];
DDN[[ff,ii,2]]=da[[ii,2]]/Ma[[1,3]]*IM; ];
(*Normaliza as intensidades nas tabela de picos*)
For[pp=1,pp≤Np,pp++,
S[[ff,pp,3]] =S[[ff,pp,3]] /Ma[[1,3]]*IM;];
(*Faz um cabeçalho para as tabelas com os picos*)
Cab=Table["",{j,1,5},{i,1,4}];
Cab[[1,2]]="-----";
Cab[[2,2]]="-----";
Cab[[3,2]]="-----";

```



```

Cab[[4,2]]="-----";
Cab[[5,2]]="-----";
Cab[[1,3]]="ii ";
Cab[[2,3]]="C.O. ";
Cab[[3,3]]="Int.Pico ";
Cab[[4,3]]="L-esq";
Cab[[5,3]]="L-dir";
Cab[[1,4]]="-----";
Cab[[2,4]]="-----";
Cab[[3,4]]="-----";
Cab[[4,4]]="-----";
Cab[[5,4]]="-----";
Cab[[1,1]]="Picos:";
Cab[[2,1]]="ff";
S[[ff]]=Prepend[S[[ff]],Cab]](*Fecha For de ler os ficheiros (o de iterador
"ff")*)
(*Exporta os ficheiros com os espectros normalizados*)
If[Exportar==1,
For[i=1,i<=NOF,i++,
If[i==1,Export["C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus
documentos\\Magic Briefcase\\mathematica\\ler\\D1N.txt",DDN[[1]],"Table"];];
If[i==2,Export["C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus
documentos\\Magic Briefcase\\mathematica\\ler\\D2N.txt",DDN[[2]],"Table"];];
If[i==3,Export["C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus
documentos\\Magic Briefcase\\mathematica\\ler\\D3N.txt",DDN[[3]],"Table"];];
If[i==4,Export["C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus
documentos\\Magic Briefcase\\mathematica\\ler\\D4N.txt",DDN[[4]],"Table"];];
If[i==5,Export["C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus
documentos\\Magic Briefcase\\mathematica\\ler\\D5N.txt",DDN[[5]],"Table"];];
If[i==6,Export["C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus
documentos\\Magic Briefcase\\mathematica\\ler\\D6N.txt",DDN[[6]],"Table"];];
If[i==7,Export["C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus
documentos\\Magic Briefcase\\mathematica\\ler\\D7N.txt",DDN[[7]],"Table"];];
If[i==8,Export["C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus
documentos\\Magic Briefcase\\mathematica\\ler\\D8N.txt",DDN[[8]],"Table"];];
If[i==9,Export["C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus
documentos\\Magic Briefcase\\mathematica\\ler\\D9N.txt",DDN[[9]],"Table"];];
If[i==10,Export["C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus
documentos\\Magic Briefcase\\mathematica\\ler\\D10N.txt",DDN[[10]],"Table"];];
If[i==11,Export["C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus
documentos\\Magic Briefcase\\mathematica\\ler\\D11N.txt",DDN[[11]],"Table"];];
If[i==12,Export["C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus
documentos\\Magic Briefcase\\mathematica\\ler\\D12N.txt",DDN[[12]],"Table"];];
]]

```

```
(**Antes de correr a rotina: apagar as primeiras 5 linhas do ficheiro, apagar das letras que aparecem junto aos números.**)  
ClearAll["Global`*"]  
(*Definir pastas para leitura do ficheiro*)  
$Path="{D:\\"";  
B=Import["Ho vac.txt","Table","FieldSeparators"→" "(*,"NumberPoint"→",")];  
T=Dimensions[B][[1]];  
Linha=Table["",{i,1,100}];  
Ex=Table[Linha,{i,1,T}];  
nlist=Table[0,{i,1,1000}];  
For[ii=1,ii≤T,ii++,  
a=0;  
If[Dimensions[B[[ii]][[1]]]>1&&NumberQ[B[[ii,4]]],  
If[B[[ii,2]]=="I",a=1,a=2];  
Ex[[ii,1]]=B[[ii,1]];  
Ex[[ii,2]]=" ";  
Ex[[ii,3]]=B[[ii,2]];  
If[a==1,Ex[[ii,4]]=" "];  
If[a==2,Ex[[ii,4]]=" "];  
rrr=RealDigits[B[[ii,4]]];  
ccc=Table[0,{i,1,3}];  
For[i=1,i≤3,i++,ccc[[i]]=rrr[[1,i]]];  
Ex[[ii,5]]=FromDigits[ccc];  
Ex[[ii,6]]=".";  
ccc=Table[0,{i,1,3}];  
For[i=4,i≤6,i++,ccc[[i-3]]=rrr[[1,i]]];  
n=0;  
If[ccc[[1]]==0,n=1];  
If[ccc[[2]]==0&&ccc[[1]]==0,n=2];  
If[ccc[[3]]==0&&ccc[[2]]==0&&ccc[[1]]==0,n=3];  
  
If[n==0,Ex[[ii,7]]=FromDigits[ccc];Ex[[ii,8]]=0;Ex[[ii,9]]=0;Ex[[ii,10]]="";Ex[[ii,11]]="";  
If[n==1,Ex[[ii,7]]=0;Ex[[ii,8]]=FromDigits[ccc];Ex[[ii,9]]=0;Ex[[ii,10]]=0;Ex[[ii,11]]="";  
If[n==2,Ex[[ii,7]]=0;Ex[[ii,8]]=0;Ex[[ii,9]]=FromDigits[ccc];Ex[[ii,10]]=0;Ex[[ii,11]]=0;  
If[n==3,Ex[[ii,7]]=0;Ex[[ii,8]]=0;Ex[[ii,9]]=0;Ex[[ii,10]]=0;Ex[[ii,11]]=0;  
s=10;  
If[NumberQ[B[[ii,7]]],  
nn=RealDigits[B[[ii,7]]][[2]];  
Ex[[ii,s+2-nn+11]]=B[[ii,7]];  
If[!NumberQ[B[[ii,7]]],  
nn=RealDigits[B[[ii,8]]][[2]];  
Ex[[ii,s-nn+2+11]]=B[[ii,8]];  
nlist[[ii]]=nn;  
For[i=1,i≤s-nn+1,i++,Ex[[ii,11+i]]=" "];  
Ex[[ii,s-nn+3+11]]=" - - - - -"  
185";  
]  
For[i=1,i≤Dimensions[Ex][[1]],i++,  
If[Ex[[i,1]]==" "&&Ex[[i,2]]==" ",Ex=Drop[Ex,{i}] ]  
Exportar=1;  
If[Exportar==1,  
Export["C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus documentos\\Magic  
Briefcase\\mathematica\\Ho  
vac CORR.txt",Ex,"Table","FieldSeparators"→"", "NumberPoint"→"."];]
```

```
ClearAll["Global`*"]
(*Lote, L: Conjunto de deposições efectuadas com composições a variar entre S=0(ou 1) e S=4*)
```

```

(*Composição, S: Percentagem de Ho, ou Sm, que substitui cálcio numa deposição.
Representado em "0X" para "10*X%" *)
(*Substratos: FS - Fused Silica (correspondendo aos lotes 1, 2 e 3 tanto para Ho como
para Sm)
ITO - ITO (Lote 4 tanto para Ho como para Sm)
Ti - Folha de Titânio (Lotes 5 e 6 para Sm) *)
(*Número de ficheiros para cada composição, em cada lote para deposições de Ho*)
NOFH={{11,11,5,7,7},{9,7,7,6,6},{4,9,6,6,7},{3,0,5,4,4}};
(*Número de diferentes composições em cada Lote para as deposições de Ho*)
NofHS={5,5,5,4};
(*Número de ficheiros para cada composição, em cada lote para deposições de Sm*)
NOFS={{4,4,4,2},{1,1,10,5},{7,5,6,7},{7,7,2,4},{7,11,11,6},{9,12,9,12}};
(*Número de diferentes composições em cada Lote para as deposições de Sm*)
NofSS={4,4,4,4,4,4};
(*Construção do directorio para leitura de ficheiros em função do Lote, Composição, e
número do ficheiro, para o Ho*)
dirbase="C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus documentos\\Magic
Briefcase\\mathematica\\Ver picos Ho";
file[f_]:=Module[{}, If[f==1,Return["D1N.txt"]]; If[f==2,Return["D2N.txt"]];
If[f==3,Return["D3N.txt"]]; If[f==4,Return["D4N.txt"]]; If[f==5,Return["D5N.txt"]];
If[f==6,Return["D6N.txt"]]; If[f==7,Return["D7N.txt"]]; If[f==8,Return["D8N.txt"]];
If[f==9,Return["D9N.txt"]]; If[f==10,Return["D10N.txt"]]; If[f==11,Return["D11N.txt"]];
If[f==12,Return["D12N.txt"]];];
PLote[L_]:=Module[{}, If[L==1,Return["Ho@FS1"]]; If[L==2,Return["Ho@FS2"]];
If[L==3,Return["Ho@FS3"]]; If[L==4,Return["Ho@ITO"]];];
PDep[S_]:=Module[{Q=S-1}, If[Q==0,Return["Ho00"]]; If[Q==1,Return["Ho01"]];
If[Q==2,Return["Ho02"]]; If[Q==3,Return["Ho03"]]; If[Q==4,Return["Ho04"]];];
Caminho[f_,L_,S_]:=Module[{},Return[FileNameJoin[{dirbase,PLote[L],PDep[S],file[f]}]]];
(*Importa todos os ficheiros com os espectros de Ho*)
Ho=Table[
Table[Table[Import[Caminho[f,L,S],"Table"],{f,1,NOFH[[L,S]]},{S,1,5},{L,1,3}];
HoITO=Table[Table[Import[Caminho[f,4,S],"Table"],{f,1,NOFH[[4,S]]},{S,{1,3,4,5}}];
Ho=Append[Ho,HoITO];
(*Construção do directorio para leitura de ficheiros em função do Lote, Composição, e
número do ficheiro, para o Sm*)
dirbase="C:\\Documents and Settings\\Proprietário\\Os meus documentos\\Magic
Briefcase\\mathematica\\Ver picos";
file[f_]:=Module[{}, If[f==1,Return["D1N.txt"]]; If[f==2,Return["D2N.txt"]];
If[f==3,Return["D3N.txt"]]; If[f==4,Return["D4N.txt"]]; If[f==5,Return["D5N.txt"]];
If[f==6,Return["D6N.txt"]]; If[f==7,Return["D7N.txt"]]; If[f==8,Return["D8N.txt"]];
If[f==9,Return["D9N.txt"]]; If[f==10,Return["D10N.txt"]]; If[f==11,Return["D11N.txt"]];
If[f==12,Return["D12N.txt"]];];
PLote[L_]:=Module[{}, If[L==1,Return["Sm@FS1"]]; If[L==2,Return["Sm@FS2"]];
If[L==3,Return["Sm@FS3"]]; If[L==4,Return["Sm@ITO"]]; If[L==5,Return["Sm@Ti_1"]]; If[L==6,Retu
rn["Sm@Ti_2"]];];
PDep[S_]:=Module[{Q=S-1}, If[Q==0,Return["Sm00"]]; If[Q==1,Return["Sm01"]];
If[Q==2,Return["Sm02"]]; If[Q==3,Return["Sm03"]]; If[Q==4,Return["Sm04"]];];
(*Importa todos os ficheiros com os espectros de Sm*)
Sm=Table[
Table[Table[Import[Caminho[f,L,S+1],"Table"],{f,1,NOFS[[L,S]]},{S,1,4},{L,1,6}];

(*Lista dos picos que se queira analisar para todos os espectros*)
ospicos={279.55,315.58,336.94,357.57,403.42,415.85,419.88,422.57,425.92};
Ndepicos=Dimensions[ospicos][[1]];
(*Inicia as variáveis onde se guarda toda a informação respectiva aos picos desejados
para todas as deposições de Ho/Sm*)
TudoHo=Table[,{i,Ndepicos}];
TudoSm=Table[,{i,Ndepicos}];
(*Tabela com os picos que se queira ter em conta para nova "normalização" (a vários
picos)*)
PicosCorr={750.52,763.74,842.49};
For[pic=1,pic<Ndepicos,pic++,(*"For" principal deste programa, percorre todos os picos
que se desejam analisar*)

(*Sm*)
(*Número de picos de correção e lista para guardar as suas intensidades*)
Ndp=Dimensions[PicosCorr][[1]]; Picos=Table[0,{i,1,Ndp}];
(*Inicializar o espectro corrigido*)
SmC=Sm;
Correct(**)=0;
(*Se activada a opção de correção:*)
If[Correct==1,
For[L=1,L<=6,L++,For[S=1,S<=4,S++,For[f=1,f<=NOFS[[L,S]],f++,(*Para todos os ficheiros de
todos os lotes..*)
For[p=1,p<=Ndp,p++,
i=1; While[Sm[[L,S,f,i,1]]#PicosCorr[[p]],i++];

```

```

    Picos[[p]]=Sm[[L,S,f,i,2]];
    MP=Mean[Picos];
    (*Lê os valores de todos os picos e faz uma média, depois divide todo o espectro por
    esse factor e multiplica por 18 000*)
    For[i=1,i<=Dimensions[Sm[[L,S,f]]][[1]],i++,
        SmC[[L,S,f,i,2]]=Sm[[L,S,f,i,2]]/MP*18000;
    ]]]
    ];
    (*Ho**Repetição do procedimento anterior, mas para o Ho**)
    Ndp=Dimensions[PicosCorr][[1]]; Picos=Table[0,{i,1,Ndp}];
    HoC=Ho;
    If[Correct==1,
        For[L=1,L<=4,L++,For[S=1,S<=NofHS,S++,For[f=1,f<=NOFH[[L,S]],f++,
            For[p=1,p<=Ndp,p++,
                i=1; While[Ho[[L,S,f,i,1]]#PicosCorr[[p]],i++];
                Picos[[p]]=Ho[[L,S,f,i,2]];
            MP=Mean[Picos];
            For[i=1,i<=Dimensions[Ho[[L,S,f]]][[1]],i++,
                HoC[[L,S,f,i,2]]=Ho[[L,S,f,i,2]]/MP*18000;
            ]]]
        ];
    (*Ho: Tempos a que decorriam as deposições para cada uma, "(**)" significa tempo
    aproximado*)
    tFS1Sm00={5,8,10,18,31,35(**),39,45,55,60,78};
    tFS1Sm01={10,19,25,33,42,56,64,72,76,77(**),78};
    tFS1Sm02={23,37,50,66,76}; tFS1Sm03={4,5,15,20,57,69,79};
    tFS1Sm04={7(**),12(**),16,36,59,67,79};
    tFS2Sm00={13,17(**),20(**),23(**),27,28(*29*),29(*29 provavelmente*),30(*29*),38};
    tFS2Sm01={9(**),18(**),26,52,58,62,66};
    tFS2Sm02={13,16,18,20,37,67,80(*fim*)}; tFS2Sm03={11,13,15,40,64,78};
    tFS2Sm04={6(**),12(**),19,23,31,67};
    tFS3Sm00={8(**),16,49,79}; tFS3Sm01={8(**),16(**),23,25,29,30,70,71,72};
    tFS3Sm02={6(**),12(**),18(**),24(**),30,78};
    tFS3Sm03={3(**),7(**),10(**),14,44,80};
    tFS3Sm04={5(**),10(**),15(**),20(**),25(**),27,60(**)};
    tITOSm00={51,52,57}; tITOSm02={8(*9*),9,10,61,69}; tITOSm03={9,12,55,80};
    tITOSm04={7,19,21,28};
    tt={ tFS1Sm00,tFS1Sm01,tFS1Sm02,tFS1Sm03,tFS1Sm04,
        {tFS2Sm00,tFS2Sm01,tFS2Sm02,tFS2Sm03,tFS2Sm04},{tFS3Sm00,tFS3Sm01,tFS3Sm02,tFS3Sm03,tFS3
        Sm04},{tITOSm00,tITOSm02,tITOSm03,tITOSm04} };
    (*Obtem o indice ii para o pico a analisar*)
    ip=1; p=ospicos[[pic]]; While[Ho[[1,1,1,ip,1]]#p,ip++];
    (*Inicia tabelas para guardar as intensidades do pico a analisar ao longo do tempo de
    deposição*)
    THo=Table[Table[Table[{0,0},{f,1,NOFH[[L,S]]} ],{S,1,5}},{L,1,3}];
    a={0,0}; THoITO={a,a,a},{a,a,a,a},{a,a,a,a},{a,a,a,a}; THo=Append[THo,THoITO];
    (*Guarda as intensidades do pico a analisar para cada tempo de deposição*)
    For[L=1,L<=3,L++,For[S=1,S<=NofHS[[L]],S++,For[f=1,f<=NOFH[[L,S]],f++,
        THo[[L,S,f,1]]=tt[[L,S,f]];
        THo[[L,S,f,2]]=HoC[[L,S,f,ip,2]];
    ]]]
    ];
    L=4;S=1;For[f=1,f<=3,f++,THo[[L,S,f,1]]=tt[[L,S,f]];THo[[L,S,f,2]]=HoC[[L,S,f,ip,2]];]
    L=4;S=2;For[f=1,f<=5,f++,THo[[L,S,f,1]]=tt[[L,S,f]];THo[[L,S,f,2]]=HoC[[L,S,f,ip,2]];]
    L=4;S=3;For[f=1,f<=4,f++,THo[[L,S,f,1]]=tt[[L,S,f]];THo[[L,S,f,2]]=HoC[[L,S,f,ip,2]];]
    L=4;S=4;For[f=1,f<=4,f++,THo[[L,S,f,1]]=tt[[L,S,f]];THo[[L,S,f,2]]=HoC[[L,S,f,ip,2]];]
    ];
    (*Sm - o mesmo procedimento para o Sm*)
    tFS1Sm01={5,45,63,69}; tFS1Sm02={7,42,60,76}; tFS1Sm03={8,20,56,80};
    tFS1Sm04={1(**),40(**)};
    tFS2Sm01={5}; tFS2Sm02={5}; tFS2Sm03={5(**),12,21,28,43,53,63,68,76,79};
    tFS2Sm04={3(**),5(**),43,72,79};
    tFS3Sm01={2(**),4(**),8(**),10(**),16,21,71};tFS3Sm02={5,16,40,58,76};tFS3Sm03={10(**),4
    0,46,51,72,77}; tFS3Sm04={3(**),8(**),15,30,50,64,74};
    tITOSm01={3(**),5(**),15,22,33,49,71}; tITOSm02={6,9,15,32,61,73,79}; tITOSm03={6,58};
    tITOSm04={4,13,44,78};
    tTi1Sm01={10(**),20(**),34,43,51,72,79}; tTi1Sm02={2,7,14,20,22,31,43,45,56,67,77};
    tTi1Sm03={2(**),5,9,14,24,28,33,37,50,66,79}; tTi1Sm04={2,6,10,18,46,70};
    tTi2Sm01={4(**),8,13,18,28,37,45,54,74};tTi2Sm02={1(**),2(**),3(**),4(**),6,15,22,33,44,
    58,64,78};
    tTi2Sm03={4(**),8,15,20,31,45,59,71,78};tTi2Sm04={2,5,10,16,28,37,43,48,58,63,70,76};

    tt={tFS1Sm01,tFS1Sm02,tFS1Sm03,tFS1Sm04},{tFS2Sm01,tFS2Sm02,tFS2Sm03,tFS2Sm04},{tFS3Sm0
    1,tFS3Sm02,tFS3Sm03,tFS3Sm04},{tITOSm01,tITOSm02,tITOSm03,tITOSm04},{tTi1Sm01,tTi1Sm02,t
    Ti1Sm03,tTi1Sm04},{tTi2Sm01,tTi2Sm02,tTi2Sm03,tTi2Sm04}};
    TSm=Table[Table[Table[Table[0,{i,1,2}],{f,1,NOFS[[L,S]]} ],{S,1,NofSS[[L]]},{L,1,6}];

```

```

For[L=1,L≤6,L++,For[S=1,S≤4,S++,For[f=1,f≤NOFS[[L,S]],f++,
    TSm[[L,S,f,1]]=tt[[L,S,f]];
    TSm[[L,S,f,2]]=SmC[[L,S,f,ip,2]];
    ]]];
(* Esta secção permite ver a evolução temporal de cada pico*)
Juntar=False;      (*Se se quer unir os pontos nos gráficos (Joined?)*
(*T_ : tabela com os valores do pico no tempo. *)
(*T_X tabela excluindo pontos (os iniciais normalmente) de forma a ter-se uma
intensidade relativamente estável para calculo da média*)
THoX=THo;
TSmX=TSm;
(*Dentro do "For" estes graficos nao sao visiveis, mas pode-se guardar em variáveis ou
tirar o "For". Os *)
L=1;
S=1; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],4]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=2; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],2]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=3; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],1]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=4; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],4]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=5; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],3]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=1; ListPlot[{TSm[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{TSmX[[L,S]]=Drop[TSm[[L,S]],1]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=2; ListPlot[{TSm[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{TSmX[[L,S]]=Drop[TSm[[L,S]],1]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=3; ListPlot[{TSm[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{TSmX[[L,S]]=Drop[TSm[[L,S]],1]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=4; ListPlot[{TSm[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{TSmX[[L,S]]=Drop[TSmX[[L,S]],1]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
(*****
L=2;
S=1; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],4]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=2; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],3]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=3; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],3]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=4; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],3]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=5; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],3]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=1; ListPlot[{TSm[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=2; ListPlot[{TSm[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=3; ListPlot[{TSm[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{TSmX[[L,S]]=Drop[TSmX[[L,S]],2]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=4; ListPlot[{TSm[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{TSmX[[L,S]]=Drop[TSmX[[L,S]],2]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
(*****
L=3;
S=1; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],2]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=2; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],2]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=3; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],4]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=4; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],4]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=5; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],3]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=1; ListPlot[{TSm[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{TSmX[[L,S]]=Drop[TSmX[[L,S]],5]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=2; ListPlot[{TSm[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{TSmX[[L,S]]=Drop[TSmX[[L,S]],1]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=3; ListPlot[{TSm[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{TSmX[[L,S]]=Drop[TSmX[[L,S]],1]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=4; ListPlot[{TSm[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{TSmX[[L,S]]=Drop[TSmX[[L,S]],3]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
(*****ITO*****
L=4;
S=1; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];
S=2; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]=Drop[THo[[L,S]],3]},AxesOrigin→{0,0},Joined→Juntar];

```

```

S=3; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]:=Drop[THo[[L,S]],2]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
S=4; ListPlot[{THo[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{THoX[[L,S]]:=Drop[THo[[L,S]],3]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
S=1; ListPlot[{Tsm[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{TsmX[[L,S]]:=Drop[Tsm[[L,S]],4]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
S=2; ListPlot[{Tsm[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{TsmX[[L,S]]:=Drop[Tsm[[L,S]],3]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
S=3; ListPlot[{Tsm[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{TsmX[[L,S]]:=Drop[Tsm[[L,S]],1]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
S=4; ListPlot[{Tsm[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{TsmX[[L,S]]:=Drop[Tsm[[L,S]],2]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
(*****Tj*****)
L=5;
S=1; ListPlot[{Tsm[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{TsmX[[L,S]]:=Drop[Tsm[[L,S]],2]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
S=2; ListPlot[{Tsm[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{TsmX[[L,S]]:=Drop[Tsm[[L,S]],3]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
S=3; ListPlot[{Tsm[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{TsmX[[L,S]]:=Drop[Tsm[[L,S]],4]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
S=4; ListPlot[{Tsm[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{TsmX[[L,S]]:=Drop[Tsm[[L,S]],4]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
(*****Tj*****)
L=6;
S=1; ListPlot[{Tsm[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{TsmX[[L,S]]:=Drop[Tsm[[L,S]],4]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
S=2; ListPlot[{Tsm[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{TsmX[[L,S]]:=Drop[Tsm[[L,S]],6]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
S=3; ListPlot[{Tsm[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{TsmX[[L,S]]:=Drop[Tsm[[L,S]],3]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
S=4; ListPlot[{Tsm[[L,S]]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar]
ListPlot[{TsmX[[L,S]]:=Drop[Tsm[[L,S]],4]},AxesOrigin->{0,0},Joined->Juntar];
(*****)
(**)
YMH=900;
YMS=600;
(*Ho: Tabela com (para todos os lotes e composições) a média da IntRelativa de um pico
numa deposição *)
TableForm[MH=Table[Table[{S-1, Mean[THo[[L,S]]][[2]]},{S,1,5}},{L,1,3}];
TableForm[MHITO={0,Mean[THo[[4,1]]][[2]]},{2,Mean[THo[[4,2]]][[2]]},{3,Mean[THo[[4,3]]][[2]]},{4,Mean[THo[[4,4]]][[2]]}];
Append[MH,MHITO];
(*Ho: Tabela com (para todos os lotes e composições) a média da IntRelativa de um pico
numa deposição, só tendo pontos relativamente "estáveis" *)
TableForm[MHX=Table[Table[{S-1, Mean[THoX[[L,S]]][[2]]},{S,1,5}},{L,1,3}];
TableForm[MHITOX={0,Mean[THoX[[4,1]]][[2]]},{1,0},{2,Mean[THoX[[4,2]]][[2]]},{3,Mean[THoX[[4,3]]][[2]]},{4,Mean[THoX[[4,4]]][[2]]}];
MHX=Append[MHX,MHITOX];
(*Ho: Tabela com (para todos os lotes e composições) o desvio padrão da IntRelativa de
um pico numa deposição (com ou sem pontos "instáveis"*)
TableForm[VH=Table[Table[Variance[THo[[L,S]]][[2]},{S,1,NofHS[[L]]},{L,1,4}];
TableForm[VHX=Table[Table[Variance[THoX[[L,S]]][[2]},{S,1,NofHS[[L]]},{L,1,4}];
(*Sm: Tabela com (para todos os lotes e composições) a média da IntRelativa de um pico
numa deposição *)
TableForm[MS=Table[Table[ Mean[Tsm[[L,S]]][[2]},{S,1,4}},{L,1,6}];
(*Sm: Tabela com (para todos os lotes e composições) a média da IntRelativa de um pico
numa deposição, só tendo pontos relativamente "estáveis" *)
TableForm[MSX=Table[Table[ Mean[TsmX[[L,S]]][[2]},{S,1,4}},{L,1,6}];
(*Sm: Tabela com (para todos os lotes e composições) o desvio padrão da IntRelativa de
um pico numa deposição (com ou sem pontos "instáveis"*)
TableForm[VS=Table[Table[Variance[Tsm[[L,S]]][[2]},{S,1,4}},{L,1,6}];
TableForm[VSX=Table[Table[Variance[TsmX[[L,S]]][[2]},{S,1,4}},{L,1,6}];
(*Todas as tabelas (cada uma para a análise de um pico)*)
TudoHo[[pic]]=MHX;
TudoSm[[pic]]=MSX;
] (*Termina aqui o "For" que percorre todos os picos a analisar*)

(*Daqui para baixo é simplesmente a utilização dos dados obtidos anteriormente para
construir diversos tipos de gráficos para análise*)
(*Exemplo para o 1º lote hólmo:*)
L=1;
ListPlot[{TudoHo[[1,L]],TudoHo[[2,L]],TudoHo[[3,L]],TudoHo[[4,L]],TudoHo[[5,L]],TudoHo[[6,L]],TudoHo[[7,L]],TudoHo[[8,L]],TudoHo[[9,L]]},AxesOrigin->{0,0},PlotLabel->"Ho:
Lote1"),AxesLabel->{"10%Ho","IntRel"},PlotRange->{{0,4},{0,2000}},Joined->True]
;ListPlot[{TudoHo[[1,L]],TudoHo[[2,L]],TudoHo[[3,L]],TudoHo[[4,L]],TudoHo[[5,L]],TudoHo[[6,L]],TudoHo[[7,L]],TudoHo[[8,L]],TudoHo[[9,L]]},AxesOrigin->{0,0},PlotLabel->"Ho:
Lote1"),AxesLabel->{"10%Ho","IntRel"},PlotRange->{{0,4},{0,2000}},Joined->True]

```

```
[8,L]]},AxesOrigin→{0,0},PlotLabel→{"Ho:
1"},AxesLabel→{"10%Ho","IntRel"},PlotRange→{{0,4},{0,2000}},Joined→True];
```

Lote